PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 16 — 15. August 1939 — Redaktionsschluß für Nr. 18 am 1. September 1939 — 40. Jahrgang

INHALT:

Abhandlungen:

W. Meidinger, Fluoreszenz bzw. Phosphoreszenz photographischer Halogensilbergelatineschichten bei tiefen Temperaturen. (Mit Tafel XI.) S. 517.

J. Stark und H. Verleger, Über das Intensitätsverhältnis der zwei Komponenten der *D*-Linie in der bewegten und in der ruhenden Emission. S. 518.

H. Schmidt-Glenewinkel, Magnetische Messungen an langen Stäben beträchtlichen Querschnittes aus Stahl und neueren Legierungen. S. 519.

S. Arrhenius, Eine dielektrische Untersuchung von mit Fremdstoffen versetzten Kohlenoxyd-Hämoglobin-Lösungen. S. 534.

Besprechungen:

G. Straimer, Der Kondensator in der Fernmeldetechnik. Physik und Technik der Gegenwart VI. S. 539.

E. Brandenburger, Angewandte Kristallstrukturlehre. S. 540.

C. J. Coe, Theoretical Mechanics. S. 540.

S. Valentiner, Vektoranalysis. S. 540.

Nachrichten. S. 540.

ABHANDLUNGEN

Fluoreszenz bzw. Phosphoreszenz photographischer Halogensilbergelatineschichten bei tiefen Temperaturen

Von Walter Meidinger

Mit Tafel XI

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt

Die Lichtempfindlichkeit photographischer Halogensilbergelatineschichten nimmt nach tiefen Temperaturen hin stark ab, und zwar sowohl hinsichtlich der photolytisch gebildeten Silbermengen (vgl. W. Meidinger, Physik. Zeitschr. 40, 73–77, 1939) als auch hinsichtlich der entwickelten Dichten (vgl. z. B. J. Eggert und F. Luft, Agfa-Ber. **2**, 9, 1931). Bei der Deutung dieser Temperaturabhängigkeit (vgl. z. B. W. F. Berg, Transact. Faraday Soc. **35**, 445 bis 458, 1939) hat man bisher wohl stets das Auftreten einer Fluoreszenz[1]) bzw. Phosphoreszenz außer acht gelassen. Diese Fluoreszenz läßt sich sehr gut folgendermaßen beobachten: Im verdunkelten Arbeitsraum wird ein Filmstreifen (sehr geeignet ist der Agfa-Isopan-ISS-Film) mit ultravioilettem Licht (*Hg*-Lampe mit Schott-Filter UG 1) bestrahlt. Er erscheint in dem noch schwach vom Filter durchgelassenen violetten Licht ($\lambda = 405$ mμ) fast schwarz. Taucht man den Filmstreifen zum Teil in flüssige Luft und bestrahlt ihn durch die (nicht versilberten) Wände des Dewar-Gefäßes hindurch, so fluoresziert der abgekühlte Teil des Streifens hellgrün. Bei Unterbrechung der Bestrahlung bemerkt man ein Nachleuchten, welches schnell abklingt. Dieses Nachleuchten ist intensiver beim Agfa-Laue-Film, welcher dafür (wenigstens für das Auge!) weniger intensiv bläulichweiß fluoresziert.

Beobachtungen an einer Reihe von Versuchsemulsionen, welche steigende Mengen von *AgJ* enthielten, ergaben, daß Schichten mit *AgJ*-Gehalt wesentlich intensiver fluoreszieren als solche mit reinem *AgBr*. Dabei wird offenbar durch den *AgJ*-Gehalt die Breite des Fluoreszenzbandes verringert, so daß das Licht ziemlich rein grün erscheint. Diese grüngelbe Fluoreszenz hat ein Maximum bei etwa 5 Proz. *AgJ*. Bei höherem *AgJ*-Gehalt des *AgBr* erscheint die Fluoreszenz wieder dunkler, um bei reinen *AgJ*-Schichten in Blau-Violett überzugehen: das Fluoreszenzband wird wieder breiter. Bei Bestrahlung mit $\lambda = 436$ mμ kann ebenfalls deutlich eine Fluoreszenz nachgewiesen werden, jedoch kein Nachleuchten. Abb. 1 zeigt in einem Spektrogramm die schmale Fluoreszenzbande bei einer Versuchsemulsion mit 4 Proz. *AgJ* und bei Erregung mit Ultraviolett sowie mit $\lambda = 436$ mμ. Der Schwerpunkt liegt also bei etwa 550 mμ. — Eine *AgCl*-Gelatineschicht fluoreszierte im Ultraviolett bläulichweiß.

Bei den Schichten mit reinem *AgJ* ist noch eine Besonderheit zu bemerken: Während bei den *AgCl*- und *AgBr*-Schichten das Nach-

1) Vgl. J. T. Randall, Transact. Faraday Soc. **35**, 8 ff., 1939 (bei Kristallen aus reinem *AgCl* bzw. *AgBr*). Verfasser machte seine Beobachtungen unabhängig von Randall.

leuchten bei Erwärmung (etwa bei Eintauchen in heißes Wasser oder Anhauchen nach Herausnahme aus der flüssigen Luft) schnell verschwindet, wird bei den *AgJ*-Schichten ein helles Aufleuchten ausgelöst, und zwar nach Bestrahlung sowohl mit Ultraviolett als auch mit $\lambda = 436 m\mu$ (nicht mehr natürlich – entsprechend der Absorption des *AgJ* – bei $\lambda = 578 m\mu$).

Bei der Deutung der Abnahme der Empfindlichkeit photographischer Schichten bei tiefen Temperaturen muß also wohl diese Fluoreszenz in Betracht gezogen werden. Man kann hier vielleicht sagen, daß in dem Maße wie die Möglichkeit chemischer Reaktionen als Folge des primären Lichtprozesses bei tiefen Temperaturen nicht mehr gegeben ist, die absorbierte Lichtenergie als Fluoreszenzlicht zu einem beträchtlichen Teil wieder abgestrahlt wird. Vorläufige[1]) Versuche bei abnehmenden Temperaturen ergaben, daß ungefähr bei – 40° C die Fluoreszenz beginnt, was mit dem Punkt des Eintritts der Abnahme der photographischen Empfindlichkeit und der Masse des photolytisch gebildeten *Ag* ganz gut übereinstimmt.

1) Die Quantenausbeute für die Fluoreszenzstrahlung (Schicht wie in Abb. 1; flüssige Luft; $\lambda_{\text{eingestr.}} = 366 m\mu$; $\lambda_{\text{emitt.}} \sim 550 m\mu$) ergab sich in der Größenordnung von 1. (Anmerk. bei der Korrektur.)

Berlin-Charlottenburg, Juni 1939.

(Eingegangen 1. Juli 1939)

Über das Intensitätsverhältnis der zwei Komponenten der *D*-Linie in der bewegten und in der ruhenden Emission

Von J. Stark und H. Verleger

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt

Das Intensitätsverhältnis zweier Glieder einer Serie ist abhängig von den Emissionsbedingungen; so fällt die Intensität entlang einer Serie für den Fall der bewegten Emission durch Kanalstrahlen rascher ab als für den Fall der ruhenden Emission[1]). Ebenso hängt das Intensitätsverhältnis zweier Serien von verschiedenem Charakter (Hauptserie, diffuse und scharfe Nebenserie) von den Emissionsbedingungen ab; so erscheint die diffuse Nebenserie im Vergleich zur Hauptserie in der bewegten Emission verstärkt verglichen mit dem Fall der ruhenden Emission[1]). Es fragt sich nun, ob diese Abhängigkeit des Intensitätsverhältnisses von den Emissionsbedingungen auch für den Fall von Serien gleichen Charakters (Duplet- und Triplet-serien), also für die Komponenten eines Duplets gilt. Diese Frage haben wir für die zwei Komponenten der *D*-Linie geprüft. Es wurde ihr Intensitätsverhältnis einmal für die bewegte Emission von seiten von *Na*-Kanalstrahlen bestimmt und einmal für die ruhende Emission von seiten von *Na*-Atomen, die von *He*-Kanalstrahlen getroffen werden. In beiden Fällen war der Forderung verschwindender Absorption in der Lichtquelle genügt; es war nämlich die emittierende Schichtdicke nur 1 mm groß und die Zahl der emittierenden Zentren entsprechend dem niedrigen Druck des Gases, in dem die Kanalstrahlen verliefen, verhältnismäßig gering.

Um *Na*-Kanalstrahlen zu erhalten, wurde einer *Al*-Kathode, die in ihrer Mitte eine Bohrung von 1 mm Weite besaß, eine Kohleanode gegenübergestellt, die in ein flüssiges Gemisch von Natriumjodid und Graphit getaucht worden war, also diese Stoffe adsorbiert hatte. Die Kanalstrahlenröhre war mit Helium gefüllt von einem Druck, bei dem die Kathodenstrahlen die Kohlenanode erreichen und sie erhitzen konnten. Sobald diese heiß war und Natriumjoddämpfe abgab, trat die charakteristische gelbe Färbung des Glimmlichtes vor der Anode auf und ebenso eine Gelbfärbung des Kanalstrahlenbündels vor und hinter der Kathode, ein Zeichen dafür, daß dann die Kanalstrahlen *Na*-Atome enthielten.

Um die ruhende Emission der *D*-Linie zu erhalten, wurde in der gleichen Kanalstrahlenröhre mit einer Kohlenanode ohne Natriumjodid eine *Al*-Scheibe, auf der Natriumjodid ausgebreitet war, auf der Rückseite der Kathode dieser in 3 mm Abstand gegenübergestellt, und auf dieses wurden *He*-Kanalstrahlen durch die Bohrung in der Kathode hindurchgeschossen.

Der Kathodenfall betrug sowohl im Falle der bewegten wie der ruhenden Emission der *D*-Linie 10–12 kV. Die Beobachtung der Emission erfolgte senkrecht zu den Kanalstrahlen. Als Spektrograph wurde der Steinheilsche Apparat mit drei Prismen und kurzer Brennweite verwendet; die zwei Komponenten der *D*-Linie erschienen in ihm eben getrennt; die Belichtungszeiten betrugen 10–30 Minuten. Die Umrechnung der Schwärzungen in Intensitäten erfolgte nach dem in einer Reihe von Arbeiten erprobten Verfahren.

1) J. Stark und H. Verleger, Physik. Zeitschr. **38**, 359, 1937.

1) J. Stark und H. Verleger, Physik. Zeitschr. **38**, 360, 1937.

Spektrale Lage des Fluoreszenzlichtes einer $AgBr$-Gelatine-Emulsion mit 4 Proz. AgJ-Gehalt bei Erregung mit Ultraviolett ($\lambda = 366\ m\mu$) (4, 5, 6, 7) und mit $\lambda = 436\ m\mu$ (8, 9). — Versuchsanordnung: Lichtquelle — Filter — Dewargefäß (unversilbert) — photographische Schicht — Filter (vor Spalt) — Spektrograph (Glas, Spalt 0,2 mm).

1. Hg-Spektrum; ungefähr 1 Sekunde Belichtungszeit.
2. Hg-Lampe + Schott-UG-1-Filter, 2 mm; 1 Sekunde.
3. Hg-Lampe + UG-1-Filter + Dewar + photographische Schicht + Spektrograph + 20° C; 1 Minute.
4. Wie 3.; — 180° C; 1 Minute.
5. Wie 3. mit UV-Filter vor Spalt; 1 Minute.
6. Wie 3. mit UV-Filter vor Spalt; 2 Minuten.
7. Wie 3. mit UV-Filter vor Spalt; 4 Minuten.
8. Hg-Lampe + Filter 436 $m\mu$; 1 Sekunde.
9. Hg-Lampe + Filter 436 $m\mu$ + Dewar + potographische Schicht + Gelbfilter vor Spalt + Spektrograph; — 180° C; 4 Minuten.

In der beigegebenen Zahlentafel sind die erhaltenen Werte für das Intensitätsverhältnis der zwei Komponenten der D-Linie zusammengestellt. Wie aus ihr hervorgeht, ist dieses Intensitätsverhältnis für die bewegte Emission größer als für die ruhende Emission; es hängt also von den Emissionsbedingungen ab.

Zahlentafel

Art der Emission	Intensitätsverhältnis $D_2 : D_1$
Bewegte Intensität vor Kathode . . .	2,00
Bewegte Intensität hinter Kathode .	2,04
Bewegte Intensität hinter Kathode .	2,10
Ruhende Intensität hinter Kathode .	1,72
Ruhende Intensität hinter Kathode .	1,76
Ruhende Intensität hinter Kathode .	1,80

Daß das Intensitätsverhältnis für die bewegte Emission in den Kanalstrahlen den gleichen Wert 2,05 wie für die Emission aus Flammen hat, mag sich daraus erklären, daß hier wie dort die emittierenden *Na*-Atome zahlreichen Zusammenstößen unterliegen. In der ruhenden Emission durch Kanalstrahlen dagegen ist die Zahl der Zusammenstöße nach dem erregenden Stoß der Kanalstrahlen im Vergleich dazu außerordentlich viel kleiner.

Das experimentelle Ergebnis der Abhängigkeit des Intensitätsverhältnisses zweier Serienlinien eines Elements von den Emissionsbedingungen ist auf Grund der Vorstellung zu erwarten, daß die verschiedenen Serienlinien beim Übergang aus verschiedenen Zuständen in energetisch tiefere Zustände emittiert werden. Für den Fall der Emission der zwei Komponenten eines Duplets kann man sich vorstellen, daß der Bewegungszustand des emittierenden Elektrons für beide Komponenten der gleiche ist mit dem Unterschied, daß das magnetische Moment des Elektrons für die eine Komponente entgegengesetzt zur Lage für die andere Komponente gestellt ist. Für die zwei Stellungen des Elektrons sind die Energieinhalte etwas voneinander verschieden und ebenso die Häufigkeiten ihres Vorkommens und diese zudem abhängig von den Emissionsbedingungen.

Berlin-Charlottenburg, Juni 1939.

(Eingegangen 12. Juli 1939)

Magnetische Messungen an langen Stäben beträchtlichen Querschnittes aus Stahl und neueren Legierungen[1]

Von Hans Schmidt-Glenewinkel

Einführung

Bei technischen magnetischen Messungen ist man bestrebt, die Abmessungen der Probestücke in handlichen Dimensionen zu halten, bei wissenschaftlichen bevorzugt man Ellipsoide, wegen der bei ihnen besonders übersichtlichen Zusammenhänge der magnetischen Größen. Es gibt aber Fälle, in denen diese Bedingungen nicht erfüllt werden können, so z. B. wenn es sich darum handelt, längere Maßstäbe für Präzisionsmessungen auf ihr magnetisches Verhalten zu prüfen. Bei solchen Maßstäben legt man in erster Linie Wert auf einen kleinen thermischen Ausdehnungskoeffizienten. Die Legierungen, die zu diesem Zweck geschaffen werden, sind im allgemeinen durchaus nicht homogen, es hätte daher keinen Sinn, für die magnetische Untersuchung von dem betreffenden Material kleine Probestücke zu nehmen, zumal es unter Umständen weniger auf die charakteristischen Eigenschaften der betreffenden Legierung, als vielmehr auf die individuellen Eigenschaften des Maßstabes ankommt, z. B. auf die Kenntnis etwaiger mechanischer Deformationen unter dem Einfluß magnetischer Felder. Ebenso liegen die Verhältnisse bei der Prüfung von Pendeln für Präzisionsuhren.

Von der daraus sich ergebenden Notwendigkeit, lange Stäbe beträchtlichen Querschnittes zu untersuchen, nimmt die vorliegende Arbeit ihren Ausgang.

Aufgabenstellung

Die zur Untersuchung kommenden Stäbe haben eine Länge von 1,00–1,20 m und einen Querschnitt von höchstens 3 cm² teils prismatischer, teils kreisrunder Form.

a) Es ist zu prüfen, ob die herkömmlichen Methoden bei entsprechender Dimensionierung der Apparatur ohne weiteres auf solche Stäbe anwendbar sind, wobei besonderes Augenmerk zu lenken ist auf den Einfluß von Wirbelströmen, die sich in kompaktem Material in bedeutender Stärke ausbilden können.

b) Es erhebt sich die Frage nach der Abhängigkeit des Entmagnetisierungsfaktors von den absoluten Dimensionen der untersuchten Proben. Shuddemagen[2] z. B. findet eine solche Abhängigkeit experimentell, während

1) D 91, gekürzte Fassung.
2) Phys. Rev. **31**, 165, 1910.

Würschmidt[1]) auf Grund seiner Berechnungen dazu kommt, sie zu bestreiten. Diese Frage gewinnt bei genauen Messungen einige Bedeutung.

c) Die magnetischen Konstanten einiger neuerer Legierungen sollen bestimmt werden.

Theorie

Auf die Entwicklung der Theorie muß aus Raummangel verzichtet werden, es sei verwiesen auf J. Würschmidt: Die Theorie des Entmagnetisierungsfaktors und der Scherung von Magnetisierungskurven[1]).

a) Grundgleichungen

Es bedeute:

H_a: das von einer Spule erzeugte Magnetfeld (Oerstedt).
H_e: das von den Polen eines durch Einbringen in H_a magnetisierten Stabes ausgehende Feld ≡ entmagnetisierendes Feld.
H_w: das wahre Feld: Resultierende aus H_a und H_e.
N: den Entmagnetisierungsfaktor.
I: die Magnetisierungsintensität.
B: die magnetische Induktion (Gauß).
M: das magnetische Moment der Stäbe.
V: Volumen.
μ: die Permeabilität.
x: die Suszeptibilität.

Der Index Null („0") bezieht sich auf Größen der Stabäquatorialebene.

Es gelten folgende Gleichungen:

$$B = \mu H . \tag{1}$$

$$\mu = 4\pi x + 1 . \tag{2}$$

$$I = \frac{M}{V} . \tag{3}$$

$$H_e = -NI . \tag{4}$$

$$H_w = H_a + H_e . \tag{5}$$

$$B = I(4\pi - N) + H_a . \tag{6}$$

$$I_0 = \frac{B_0 - H_a}{4\pi - N} . \tag{7}$$

b) Der Entmagnetisierungsfaktor N

Wegen der Veränderlichkeit der Permeabilität in Abhängigkeit von der Induktion B, kann man bislang den Zusammenhang zwischen B und H nicht analytisch erfassen. Man ist daher immer auf dessen experimentelle Bestimmung angewiesen. Mißt man nun nach irgendeiner der gebräuchlichen Methoden B in Abhängigkeit von H_a, so mißt man ungenau, weil sich der Stab nicht im Feld H_a befindet, sondern im Feld H_w. Man muß sich also irgendwie Kenntnis von der Größe N bzw. H_w verschaffen, und zwar ist ein Verfahren notwendig, das sich auf Stäbe mit freien Enden anwenden läßt.

N ist abhängig:

1. Vom Ort (Ausnahme: Ellipsoid, Kreisring).
2. Vom Dimensionsverhältnis.
3. Von der Suszeptibilität.

Zu 1. Bei geraden Stäben hat N seinen kleinsten Wert in der Mitte (Äquatorialebene) und nimmt nach beiden Enden hin zu. N_0 heißt: „Ballistischer Entmagnetisierungsfaktor". Er ist erstmalig definiert von Würschmidt (a.a.O.) in der Gleichung

$$N_0 = \frac{(H_e)_0}{I_0} . \tag{8}$$

Das Wort „Entmagnetisierungsfaktor" soll in Zukunft abgekürzt geschrieben werden „EF."

Zu 2. Beim Kreiszylinder versteht man unter Dimensionsverhältnis (im folgenden abgekürzt mit DV.) den Ausdruck

$$\frac{\text{Durchmesser}}{\text{Länge}} \quad \frac{2b}{2a} ,$$

wobei $2b$ der Durchmesser und $2a$ die Länge L des Stabes ist. Für den prismatischen Stab muß das DV. erst definiert werden. Nach Würschmidt[1]) ist das Feld H_e bei einem Kreiszylinder proportional dem Ausdruck

$$\frac{VI}{a^3} ,$$

wobei a die halbe Zylinderlänge ist, und angenommen wird, daß sich der Zylinder in gesättigtem magnetischen Zustand befindet, und daß $2a \gg 2b$, mithin die Pole an den Stabenden liegen[2]). Ausgerechnet ergibt das:

$$H_e \sim \frac{I b^2 \pi 2a}{a^3} = I 2\pi \frac{b^2}{a^2} . \tag{9}$$

Macht man den Ansatz für einen prismatischen

1) Sammlung Vieweg, H. **78**, 100, 1925.

1) a. a. O., S. 15.

2) Der gegenseitige Abstand der Pole nimmt mit steigender Magnetisierung zuerst ab, durchläuft beim Maximum der Permeabilität ein Minimum, wächst dann wieder an und strebt mit zunehmender Sättigung einem Grenzwert zu, bei dem die Pole an den Stabenden liegen (Benedicks, Ann. d. Phys. **6**, 726, 1901; Gumlich, Ann. d. Phys. **59**, 668, 1919; Lamb, Phil. Mag. **48**, 262, 1899; Holborn, Sitzungsber. d. kgl. preuß. Akad. d. Wiss., S. 159, 1898).

Stab von der Länge L und dem Querschnitt q, so erhält man

$$H_e \sim \frac{I q 2 L'}{L'^3} = 2 I \frac{q}{L'^2}; \qquad L' = \frac{L}{2}.$$

Das DV. ist dann:

$$\frac{2 I q}{L}.$$

Setzt man in diesen Ausdruck die Daten eines Kreiszylinders ein und dividiert durch das D.V des Kreiszylinders, so erhält man unter der Voraussetzung, daß $2a = L$

$$\frac{I q}{b} = \frac{I b^2 \pi}{b} = I \pi.$$

Man muß also, um die Definition des DV. in der für den Kreiszylinder gegebenen Form zu erhalten, den Ausdruck $\frac{2 I q}{L}$ durch $I \pi$ dividieren.

S. P. Thompson und E. W. Moss[1]) definieren das DV. prismatischer Stäbe erstmalig, und zwar durch den Ausdruck

$$\frac{I q}{L},$$

und stellen dann rein empirisch fest, daß sie dessen Zahlenwert mit 1,128 multiplizieren müssen, „um mit den bisherigen Ergebnissen in Einklang zu bleiben". Nun ist $\frac{2}{I \pi}$ tatsächlich gleich 1,128, aber im Gegensatz zu Thompson und Moss ist hier das DV. definiert als

$$\frac{2 I q}{L}.$$

Die Division durch $I \pi$ erscheint zunächst als willkürliche Zurückführung des DV. prismatischer Stäbe auf das DV. des Kreiszylinders, was unberechtigt sein würde, weil der Kreiszylinder ein magnetisch kompliziertes Gebilde ist. Führt man aber die Rechnung für ein Rotationsellipsoid durch, so erhält man den gleichen Divisor.

Der Einfluß des DV. auf die Größe von N läßt sich leicht an Hand der Gleichungen (9) und (4) übersehen. Je länger der Stab bei gleichbleibender Dicke wird, je kleiner also das DV., desto kleiner wird auch N.

Zu 3. Ein Kreiszylinder von der Länge $2a$ und dem Durchmesser $2b$ befinde sich in gesättigtem magnetischen Zustand und seine Länge sei groß gegen seinen Durchmesser (d. h. man darf annehmen, daß sich die Pole an den Stabenden befinden).

1) Electrician **63**, 871, 1909.

Aus dem Coulombschen Gesetz folgt, daß die Feldstärke H an einem Punkt, der vom Pol der Stärke m den Abstand p hat, gleich ist

$$H = \frac{m}{p^2}.$$

Die Polstärke ist im Fall des Kreiszylinders

$$m = \frac{m q}{q} = I q = I b^2 \pi,$$

$$\lim_{x \to 0} (H_x)_0 = \lim_{x \to 0} I_0 N_0 = 2 \frac{I_0 b^2 \pi}{a^2},$$

$$\lim_{x \to 0} N_0 = 2 \pi \frac{b^2}{a^2}. \qquad (10)$$

Es ergibt sich, daß N_0 mit fallender Suszeptibilität abnimmt und bei Sättigung gegen einen Grenzwert konvergiert gemäß Gleichung (10). Entsprechend folgt für den prismatischen Stab:

$$\lim_{x \to 0} N_0 I_0 = 2 I_0 \frac{q}{\left(\frac{L}{2}\right)^2} = 2 I_0 \frac{4q}{L^2}.$$

$\frac{4q}{L^2}$ ist das Quadrat des DV.

Die Messungen von Shuddemagen (a. a. O.) hatten ergeben, daß nicht nur das DV., sondern die absoluten Dimensionen der Probestäbe von Einfluß auf die Größe des EF. seien. Der Unterschied bei den Durchmessern 0,32 und 0,60 cm beträgt für ein DV. = 1/60 ungefähr 12 Proz. Würschmidt dagegen findet auf Grund seiner Rechnungen keine theoretische Rechtfertigung solcher Differenz und hält das Ergebnis für „zumindest unwahrscheinlich" (a. a. O. S. 100). Thompson und Moss (a. a. O.) finden für die prismatischen Stäbe einen EF., der etwas kleiner ist als der von kreiszylindrischen des gleichen DV. Die von ihnen untersuchten Stäbe haben das DV. $^1/_3$ bis $^1/_{10}$, bei diesen Abmessungen werden aber die Ergebnisse unsicher, weil keine definierten Pole mehr vorhanden sind, sondern die gesamte Oberfläche von Kraftlinienquellen und -senken durchsetzt ist.

Methodik

Wickelt man um die Mitte eines magnetisierbaren Stabes eine Spule und ändert die magnetische Feldstärke in seiner Umgebung und damit sein magnetisches Moment, so wird während der Dauer dieser Änderung in der Spule ein Strom J induziert, dessen Zeitintegral

$$\int_{t_0}^{t_1} J \, dt$$

proportional ist der Größe dieser Änderung. Das Stromintegral mißt man mit einem ballistischen Galvanometer, und zwar mißt man auf diese Weise die maximale Induktion I_0 (Ballistische Methode). Die Definitionsgleichung des ballistischen EF. lautet:

$$N_0 = \frac{(H_e)_0}{I_0} . \qquad (8)$$

I_0 gewinnt man aus B_0 auf Grund von Gleichung (7). Diese Gleichung setzt strenggenommen die Kenntnis von N_0 voraus, da aber N_0 immer klein ist gegen 4π, macht sich ein Fehler in N_0 nicht wesentlich bemerkbar; es genügt, N_0 näherungsweise, etwa als N eines Ellipsoides vom gleichen DV. einzusetzen. Man erkennt aus Gleichung (8), daß man N_0 und damit die wahre Größe von B gewinnen könnte, wenn es gelänge, $(H_e)_0$ zu messen.

Ein geeignetes Verfahren gibt Gumlich (a. a. O. S. 96) an. Es beruht auf dem Satz vom stetigen Übergang der Tangentialkomponente des magnetischen Feldes aus einem Medium ins andere (Beweis z. B. Würschmidt a. a. O. S. 32). Das Verfahren ist als Anwendung des Epsteinschen Apparates nach Gumlich und Rogowsky im Jahre 1918 bekannt geworden.

Anscheinend unabhängig davon kam später E. Dussler[1]) auf den Gedanken, auf diesem Satz ein ähnliches Meßverfahren aufzubauen, das insofern bedeutungsvoll ist, als es durch Absolutmessungen an Ellipsoiden geprüft ist. Er stellte zunächst sog. „Nadelspulen" her, das sind kleine Spulen von 18 mm Länge und 0,1–1 mm Dicke, die auf Glasstäbe gewickelt und auf die zu untersuchenden Ellipsoide aufgekittet wurden. Die so gewonnenen Messungen stimmten mit den Berechnungen überein, woraus der Schluß gezogen werden kann, daß auf diese Art tatsächlich das innere Feld gemessen wird. Dussler behauptet und beweist, daß das Feld auch bei Stäben, also nicht elliptischen Körpern, auch noch in endlicher Entfernung von der Staboberfläche gleich dem Feld im Stabinnern ist, wenn nur das Verhältnis der Entfernungen Pol-Stabmitte zu Pol-Meßpunkt nahe 1 ist. Diese Bedingung ist gerade bei langen Stäben gut erfüllbar.

Um die mühsame Herstellung der Nadelspulen zu umgehen, baute Dussler sog. „Mantelspulen", die unter Beachtung einiger Vorsichtsmaßregeln ebenfalls brauchbar waren. Diese Spulen werden später beschrieben.

Das Verfahren arbeitet also folgendermaßen: Man setzt den Probestab einem homogenen Magnetfeld aus und mißt die Induktion $B_0 = B_{max}$ in Abhängigkeit von der Feldstärke (B-H_e-Kurve). Aus B errechnet man I_0 mit Gleichung (7). Dann mißt man H_w bzw. H_e und berechnet N_0. Mit Hilfe von N_0 schert man die B_0-H_e-Kurve auf die wahre Kurve, die man erhalten würde, wenn die Rückwirkung der Probe auf das magnetisierende Feld gleich Null und das Feld im Stab homogen wäre. Aus dieser Kurve bzw. Rechnung sind die magnetischen Daten μ und $\varkappa$ zu gewinnen.

Andere Methoden als die ballistische kamen bei den zur Verfügung stehenden Hilfsmitteln nicht in Frage. Die einfache magnetometrische Methode, mit der das magnetische Moment M des Stabes durch den Winkel gemessen wird, um den er einen frei aufgehängten Magneten aus der Ruhelage ablenkt, liefert die „wahre" Kurve nur dann, wenn man entweder Vergleichsmessungen an einem Ellipsoid des gleichen Materials vornimmt, oder den Stab nachträglich zu einem Ellipsoid abdreht und die Messung wiederholt. Die erste Möglichkeit ist zu verwerfen wegen der in der Einführung genannten Gründe und die zweite scheidet aus, hauptsächlich wegen der Unkontrollierbarkeit der Änderungen, die im Stab beim Abdrehen entstehen. Andere Verfahren, den magnetometrischen EF. zu bestimmen, gibt es nicht, insbesondere kann man ihn nicht, wie zu vermuten nahe läge, aus einer Gleichung, die der Gleichung (8) entspräche

$$N_{magn} = \frac{(H_e)_{magn}}{I_{magn}}$$

bestimmen, wie Verfasser durch umfangreiche Versuche mit verschiedenen Methoden feststellte, die indessen wegen ihres negativen Ergebnisses hier nicht im einzelnen wiedergegeben werden sollen, zumal auch Dussler (a. a. O.) für kurze Stäbe schon zu dem gleichen Schluß gekommen ist.

Die Apparatur

a) Allgemeines

Die Anordnung der Apparate im Versuchsraum, einem Zimmer im 4. Stock des viereckigen Turms der Technischen Hochschule München, ist in der Abb. 1a maßstäblich dargestellt.

Die Schaltung ist schematisch dargestellt in Fig. 1, und zwar ist das die Schaltung, die für schwachmagnetische Materialien angewendet wurde. P_1 und P_2 sind zwei große horizontal gelegte Magnetisierungsspulen, von denen die eine den zu untersuchenden Stab aufnimmt, während die andere als Kompensationsspule dient. Die Spulen sind so bemessen, daß sie für die Länge des Stabes ein homogenes Feld liefern. Die Induktionsspulen J_1 und J_2 haben hohe Windungszahl

1) Ann. d. Phys. (4). **86**, 66, 1928.

und sind über einen Pertinaxzylinder gewickelt, dessen lichte Weite gerade für die zu untersuchenden Stäbe paßt. Bei schwach magnetischen

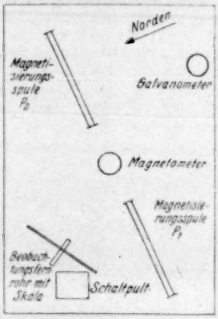


Fig. 1a. Anordnung der Apparate im Versuchsraum.

Proben werden die beiden Spulen J_1 und J_2 gegeneinander geschaltet und mit dem ballistischen Galvanometer G verbunden. Bevor der

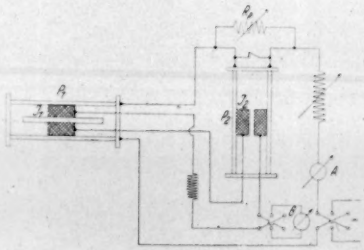


Fig. 1. Prinzipschaltbild.

Stab eingelegt wird, gleicht man zunächst mit Hilfe des zur Spule P_2 parallel geschalteten Widerstandes die Schaltung so ab, daß das Galvanometer beim Kommutieren des Primärstromes keinen Ausschlag zeigt. Dazu ist nötig, daß die Induktion in beiden Spulen dieselbe ist, und daß die Zeitkonstanten gleich sind. P_1 und P_2 sowie J_1 und J_2 haben paarweise gleiche Abmessungen, so daß diese Bedingungen von vornherein erfüllt waren. Wird nach der Abgleichung der Probestab in J_1 und P_1 eingeführt (J_1 sitzt auf der Mitte des Stabes), so entsteht beim Kommutieren des Stromes ein Galvanometerausschlag, dessen halber Wert proportional ist der Größe I $(4\pi - N)$. Wenn es sich um die Untersuchung von ferromagnetischem Material handelt, kann man auf die Kompensation verzichten. Dann läßt man J_2 fort und schließt P_2 kurz. In diesem Falle ist der entstehende Ausschlag proportional

$$B = (4\pi - N) \cdot I + H_a.$$

b) Einzelheiten

1. Die Magnetisierungsspulen. Die Spulen sind auf Pertinaxrohr von 1,5 mm Wandstärke gewickelt, jede hat 10 Lagen, die an je 2 Flachklemmen an der Stirnseite angeschlossen sind. Dadurch ist es möglich, die Lagen nach Bedarf hintereinander oder parallel zu schalten und damit den Widerstand, insbesondere gegen Wechselstrom zu variieren. Als Draht wurde 2fach baumwollisolierter Kupferdraht von 0,6 mm Durchmesser verwendet.

	P_1	P_2
Länge der Wicklung ..	142,6 cm	142,9 cm
Innerer Windungsdurchmesser	5,40 cm	5,43 cm
Äußerer Windungsdurchmesser	7,11 cm	7,14 cm
Windungszahl	14909	14861
Zahl der Lagen	10	10
Windungszahl je Zentimeter	104,55	
Mittlerer Spulenradius	3,13 cm	

Für das magnetische Verhalten einer im Vergleich zu ihrem Durchmesser langen Spule gilt bekanntlich:

$$H_b = 0{,}2\,n i \pi \left(\frac{\frac{L}{2} - b}{\sqrt{r^2 + \left(\frac{L}{2} - b\right)^2}} + \frac{\frac{L}{2} + b}{\sqrt{r^2 + \left(\frac{L}{2} + b\right)^2}} \right). \qquad (11)$$

L: Spulenlänge.
b: Abstand des Meßpunktes von der Spulenmitte.
i: Stromstärke in cgs.
n: Windungszahl je Zentimeter.
r: Mittlerer Spulenradius in Zentimetern.
Daraus ergibt sich H in Oerstedt.

Eine kurze Rechnung zeigt, daß das Feld am Ende der 1,10 m langen Stäbe nur um 0,5 Proz. von seinem Wert in der Mitte abweicht, daher kann man den Teil des Feldes, in dem sich die Stäbe befinden, als homogen betrachten. Zur Kontrolle wurde das Spulenfeld mit geeichter Induktionsspule und ballistischem Galvanometer gemessen. Eine Gegenüberstellung der nach (11) berechneten und der gemessenen Werte zeigt gute Übereinstimmung

i (Amp.)	$H\,(Oe)_{beob}$	$H\,(Oe)_{ber}$
0,05	1,3	1,31
0,15	3,9	3,92
0,50	13,1	13,07
1,50	39,1	39,20
3,00	78,5	78,40
6,00	156,8	156,78
9,00	235,1	235,17

2. Mantelspulen (Fig. 2). Man bewickelt einen Pappstreifen von etwa 0,6 mm Dicke und einer Länge etwas größer als der Stabumfang mit einer Lage lackisoliertem Kupferdraht von 0,1 mm Durchmesser auf eine Breite von etwa 2 cm. Die Windungen müssen straff geführt

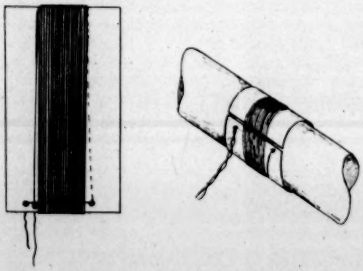


Fig. 2. Schematische Darstellung von Konstruktion und Anwendung der Mantelspulen.

werden und sauber nebeneinander liegen. Das Ende des Drahtes führt man am besten, die Windungen im rechten Winkel kreuzend, zum Anfang zurück. Die beiden Zuleitungsdrähte müssen verdrillt werden. Um ein Verschieben der Windungen gegeneinander zu vermeiden, überzog Verfasser die Spule mit einer dünnen Schicht von Collodium elasticum. Das ergibt eine feste elastische Haut, die die Genauigkeit der Spulen ganz wesentlich erhöht, indem sie das Entstehen einer Windungsfläche normal zur Stabachse zuverlässig verhindert. Die Spule wird eng um den Stab herumgelegt und an den unbewickelten Rändern festgebunden. Es ist empfehlenswert, die Spule außerdem fest zu bandagieren, um enges gleichmäßiges Anliegen zu gewährleisten.

Schaltet man diese Spulen direkt an das Galvanometer, so mißt man beim Ein- und Ausschalten des magnetisierenden Feldes das wahre Feld H_w, kompensiert man zuvor das äußere Feld H_a, so mißt man direkt das entmagnetisierende Feld H_e gemäß Gleichung (5).

3. Das Galvanometer G war ein Drehspul-Spiegelgalvanometer für Fernrohrablesung. Schwingungsdauer 5,3 sec, Spannungsempfindlichkeit 7,33 10^{-7} Volt/Skt., statischer Reduktionsfaktor 2,96 10^{-10} Ampere/Skt. bei einem Abstand Spiegel-Skala von 2785,5 Skt., wobei ein Skt. = 2 mm.

Das Galvanometer wurde stets im aperiodischen Grenzfall benutzt. Der dazu nötige Widerstand des Schließungskreises wurde empirisch zu insgesamt 360 Ohm ermittelt. Bei den Induktionsmessungen geht der Ausschlag weit über die Skala hinaus. Um das zu verhindern, findet sich in der Literatur[1]) eine Nebenschlußschaltung, die nebenbei den Vorteil besitzt, die Temperaturempfindlichkeit der Anordnung herabzusetzen: Man schaltet zunächst soviel Vorschaltwiderstand vor, als zur Begrenzung des Ausschlages nötig ist und stellt durch einen Nebenschluß wieder den Gesamtwiderstand von 360 Ohm her. Dann verzweigt sich der zu messende Strom und geht nur teilweise durch das Galvanometer. Dabei sind stillschweigend die Verzweigungsgesetze für Gleichstrom vorausgesetzt. Herr Prof. Meißner, München weist in seiner Vorlesung darauf hin, daß dies unzulässig ist, weil der zu messende Strom kein Gleichstrom ist. Der Fehler, der durch die Selbstinduktion des Galvanometers entsteht, kann gerade dann beträchtlich werden, wenn die Vor- und Nebenwiderstände selbstinduktionsfrei sind, wie in der genannten Literatur empfohlen wird. Soweit dem Verfasser bekannt geworden, ist diese sehr bedenkliche Schaltung nirgends auf Widerspruch gestoßen, sie findet sich z. B. auch noch in der neuesten Auflage des „Kohlrausch", 1935.

Rechnerisch würde sich eine Korrektur nur anbringen lassen, wenn der Stromverlauf bekannt wäre. Das ließe sich ziemlich umständlich nur experimentell ermitteln. Einfacher umgeht man diesen Fehler, wenn man zwischen Spule und Galvanometer ein Normal der gegenseitigen Induktion schaltet. Ein solches Normal von 0,01 Henry stellte mir Herr Prof. Meißner aus Mitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft zur Verfügung.

1) E. Gumlich, Magnetische Messungen, Braunschweig 1918; F. Kohlrausch, Lehrb. d. pr. Phys., 17. Aufl., S. 595; W. Volkmann, Ann. d. Phys. **10**, 217, 1903.

Bezeichnet Q die entladene Elektrizitätsmenge, die durch das Galvanometer gemessen wird, J_1 den Strom im Kreis: Induktionsspule-Primärspule des Normals, L_{12} den Koeffizienten der gegenseitigen Induktion, R den Widerstand des Galvanometerkreises, P den ballistischen Reduktionsfaktor des Galvanometers, s den Galvanometerausschlag in Skt., e die Basis der natürlichen Logarithmen, so gelten folgende Gleichungen:

$$J_1 = Q \frac{R}{L_{12}},$$

$$Q = Pes.$$

§ 4. Die Entmagnetisierungseinrichtung. In einem Nebenraum befand sich ein Umformeraggregat zur Erzeugung von Wechselstrom von maximal 280 Volt. Der Wechselstrom konnte durch die Magnetisierungsspule geschickt werden und diente zur Entmagnetisierung der Stäbe. Dabei kommt es darauf an, daß die Stärke des Wechselstroms ganz allmählich und gleichmäßig auf Null abnimmt. Das wurde auf völlig befriedigende Weise erreicht: 1. durch Vorschaltwiderstände, 2. durch gleichmäßige, als kontinuierlich anzusehende Verminderung des Erregerfeldes der Wechselstrommaschine (Erregerspannung 110 Volt, Widerstand: Schiebewiderstand bis 2500 Ohm). 3. Durch allmähliche Herabsetzung der Tourenzahl. Bedenklich erschien es zunächst, daß der Umformer nach jeder Benutzung mit einem anderen remanenten Feld stehenblieb. Dieses Feld ließ sich aber fast gänzlich vernichten, wenn der Erregerstrom vor dem Ausschalten für einen ganz kurzen Augenblick kommutiert wurde. Die Unterschiede, die dieses kleine Feld von Fall zu Fall aufwies, konnten nicht mehr als Störung nachgewiesen werden, und sind daher auch nicht berücksichtigt worden. Die Stäbe konnten nach diesem Verfahren ausreichend entmagnetisiert werden, wie magnetometrische Kontrollen bewiesen. Die Spulen und damit die Stäbe waren senkrecht zum magnetischen Meridian orientiert, um die Wirkung des Erdfeldes tunlichst auszuschalten. Zwischen Entmagnetisierung und eigentlicher Untersuchung wurden die Stäbe nicht mehr aus den Spulen herausgenommen.

Vorbemerkungen zu den Messungen

a) Der Einfluß der Wirbelströme

Wirbelströme als Folge von Wechselstromwirkungen sind in der Literatur häufig diskutiert[1]). Die in diesen Arbeiten abgeleiteten Ergebnisse lassen sich nicht ohne weiteres auf den vorliegenden Fall übertragen, weil es sich hier um ausgesprochene Ein- und Ausschaltvorgänge handelt. Es sei hier die Rechnung für den prismatischen Stab durchgeführt.

Der genauen rechnerischen Erfassung stellen sich Schwierigkeiten entgegen: erstens ist die Annahme, die man bei solchen Rechnungen machen muß, um nicht in erhebliche mathematische Schwierigkeiten zu geraten: $\mu = \text{const.}$ tatsächlich durchaus unzutreffend, zweitens ändert sich die spezifische Leitfähigkeit im Magnetfeld, von der die Wirkung der Wirbelströme weitgehend beeinflußt wird, und drittens kann auch das Hallsche Phänomen von Einfluß sein. Eine grundlegende Arbeit, auf die sich spätere Autoren beziehen, stammt von Zenneck[1]). Auf deren Resultat baut B. Wwedensky auf[2]) und löst das Problem für kreiszylindrische Stäbe. (Die Lösung führt auf Besselsche Funktionen.)

Ein prismatischer Stab befinde sich in einem homogenen Feld, das parallel gerichtet ist seiner Längsachse. Es werde ein rechtwinkliges Koordinatensystem xyz eingeführt, dessen z-Achse zusammenfalle mit der Längsachse des Stabes. Dann gelten folgende Gleichungen:

Der Fluß Φ ist

$$\Phi = \mathfrak{B}_z dx dy \tag{12}$$

$$\text{rot } \mathfrak{E} = -\frac{\partial \mathfrak{B}}{\partial t},$$

also, da nur $\mathfrak{B}_z$ vorkommt,

$$\frac{\partial \mathfrak{E}_y}{\partial x} - \frac{\partial \mathfrak{E}_x}{\partial y} = -\frac{\partial \mathfrak{B}}{\partial t}. \tag{13}$$

$\mathfrak{B}_z$ ist einfach mit $\mathfrak{B}$ bezeichnet.

$$i_y = -\frac{1}{4\pi}\frac{\partial \mathfrak{B}}{\partial x}, \tag{14}$$

$$i_x = -\frac{1}{4\pi}\frac{\partial \mathfrak{B}}{\partial y}, \tag{15}$$

(i = Wirbelstromdichte),

$$\mathfrak{E}_x = s i_x; \qquad \mathfrak{E}_y = s i_y \tag{16}$$

nach dem Ohmschen Gesetz. s = spezifischer Widerstand.

$$\frac{\partial \mathfrak{E}_y}{\partial x} = -\frac{s}{4\pi}\frac{\partial^2 \mathfrak{B}}{\partial x^2},$$

$$\frac{\partial \mathfrak{E}_x}{\partial y} = +\frac{s}{4\pi}\frac{\partial^2 \mathfrak{B}}{\partial y^2},$$

$$\frac{\partial^2 \mathfrak{B}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \mathfrak{B}}{\partial y^2} = \frac{4\pi}{s}\frac{\partial \mathfrak{B}}{\partial t}. \tag{17}$$

Diese Gleichung gibt den Zusammenhang zwischen örtlicher und zeitlicher Änderung der Induktion.

1) Zum Beispiel Debye, Zeitschr. f. Math. u. Phys. **59**, 418, 1907.

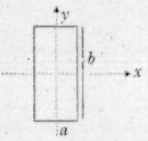
1) Ann. d. Phys. **9**, 497, 1902.
2) Ann. d. Phys. **64**, 609, 1921.

Zur Lösung setzt man

$$\mathfrak{B} = B \cos \alpha x \cos \beta y e^{-\varrho t}$$

und erhält nach Durchführung der Differentiation und Einsetzen in (17)

$$\alpha^2 + \beta^2 = \frac{4\pi}{s} \varrho \cdot \tag{18}$$



a und b seien die Seitenlängen des Stabes.

Nimmt man an, daß das magnetisierende Feld plötzlich ausgeschaltet wird, so verlieren die Randschichten zuerst ihren Magnetismus, während im Innern noch Wirbelströme fließen. $B = 0$ für alle Zeiten nach dem Ausschalten für

$$x = \pm \frac{a}{2}$$

$$y = \pm \frac{b}{2},$$

dann hat man

$$\cos\left(\pm \alpha \frac{a}{2}\right) = 0$$

für

$$\alpha \frac{a}{2} = \frac{\pi}{2}, \frac{3\pi}{2}, \frac{5\pi}{2}, \cdots \frac{n\pi}{2},$$

$$\cos\left(\pm \beta \frac{b}{2}\right) = 0$$

für

$$\beta \frac{b}{2} = \frac{\pi}{2}, \frac{3\pi}{2}, \frac{5\pi}{2}, \cdots \frac{m\pi}{2},$$

$$\alpha_n = n \frac{\pi}{a}$$

$$\beta_m = m \frac{\pi}{b}.$$

m und n sind beliebige ungerade Zahlen.

Dann folgt aus Gleichung (18)

$$\varrho = \frac{s}{4\pi} \left[\left(\frac{\pi n}{a} \right)^2 + \left(\frac{\pi m}{b} \right)^2 \right].$$

ϱ ist der Dämpfungsfaktor.

Die vollständige Lösung lautet:

$$\mathfrak{B} = \sum_{n,m} B_{n,m} \cos\left(n\pi \frac{x}{a}\right) \cos\left(m\pi \frac{y}{b}\right) e^{-\varrho_{n,m} t}. \tag{19}$$

Die Zeitkonstante für das Grundfeld: $n = m = 1$, ist

$$T_{1,1} = \frac{4}{s} \frac{ab}{\frac{b}{a} + \frac{a}{b}}.$$

Im vorliegenden Fall ist $a = 1$ und $b = 3$, damit und mit $s = 0{,}17 \cdot 10^5$ cm/sec² wird

$$T_{1,1} = 6{,}7 \cdot 10^{-5} \text{ sec}.$$

Diese Gleichungsentwicklung findet sich mit einigen Unterschieden bei R. Rüdenberg[1]). Sie ist durchgeführt für einen großen Gleichstrommagneten; — die hier gegebenen Gleichungen sind entsprechend modifiziert. Gleichung (19) besagt: Das örtlich und zeitlich konstante Feld im Eisenkern zerfällt nach dem Abschalten in einzelne Teilfelder, die sich cosinuswellenförmig nach x und y über den Querschnitt verteilen. Jedes dieser Felder hat seine besondere Amplitude und verlischt entsprechend seiner Zeitkonstanten, die hohen Oberwellen verlöschen wegen des quadratischen Einflusses der Ordnungszahl außerordentlich rasch. Die Grundwelle bleibt am längsten bestehen. Die wesentliche Rolle der Wirbelströme besteht in der Verzögerung des Ab- und Einschaltvorganges. Sie und die Hysteresis verhindern, daß das Eisen momentan von einem magnetischen Zustand in den andern übergeht. Wichtig für die ballistische Messung ist daher allein die Kenntnis der von ihnen verursachten Nachwirkungsdauer, die sich aus der Zeitkonstanten bestimmen läßt. Nach der sehr kurzen Zeit von $3 \cdot 10^{-4}$ sec ist der magnetische Fluß auf weniger als 5 Proz. seines Anfangswertes gesunken, wie sich unmittelbar aus dem Wert für $T_{1,1}$ ergibt. Wenn die Zeitkonstante der Wirbelströme wirklich so klein ist, wie sich oben ergab, so kann man den Einfluß der Wirbelströme auf die hier angestellten Untersuchungen vernachlässigen[2]) [3]) [4]). Diese Annahme läßt sich experimentell stützen. Zu diesem Zweck untersuchte Verfasser einen Stab aus reinem Elektrolytkupfer von folgenden Abmessungen: Länge: 100,0 cm, Breite: 3,0 cm, Höhe: 1,0 cm; dessen Oberfläche gründlich mit heißer verdünnter H_2SO_4 bearbeitet war, um etwa anhaftende Eisenteilchen zu entfernen.

Eine Induktionsspule, die speziell für diesen Stab hergestellt wurde und die auf 14 Lagen 3210 Windungen enthielt, wurde in die Spule P_1 gebracht, eine entsprechende Spule in P_2 und dann gemäß dem Schaltschema Fig. 1 und den Angaben von S. 523 der Galvanometerausschlag bei 104 Oerstedt kompensiert. Nachdem der Stab eingeschoben war, ergab sich beim Kommutieren des Stromes kein meßbarer Ausschlag.

1) Elektrische Schaltvorgänge, Berlin 1933.
2) Zeitschr. f. Phys. **94**, 83, 1935.
3) Ann. d. Phys. **23**, 461, 1935.
4) Phys. Rev. **32**, 124, 1928.

Es kommt im Stab, namentlich in Anbetracht der großen spezifischen Leitfähigkeit, zweifellos zur Ausbildung von Wirbelströmen. Wenn sie auf diese Weise nicht nachweisbar sind, so liegt das offenbar daran, daß die Verzögerung, die das Zusammenbrechen des Feldes durch die Wirbelströme erleidet, so gering ist, daß die Kompensation nicht gestört wird. Das heißt aber auch, daß der Wert des Stromintegrales $\int i\,dt$, das durch das Feld der Wirbelströme in der Induktionsspule hervorgerufen wird, unter der Empfindlichkeitsgrenze des Galvanometers liegt.

Die im folgenden untersuchten Legierungen haben eine viel geringere spezifische Leitfähigkeit als Kupfer, also sind die induzierten Ströme sicherlich kleiner. Andererseits sind die Felder, die sie ausbilden, im ferromagnetischen Material kräftiger. Gleichwohl dürfte dieses Experiment das rechnerische Ergebnis stützen und die Annahme rechtfertigen, daß es bei den hier ausgeführten Messungen gestattet ist, die Wirbelströme auch bei großen Strömen zu vernachlässigen.

b) Allgemeine Vorsichtsmaßregeln

1. Zum Schutz gegen die zahlreichen von der Großstadt herrührenden Störungen wurde die Arbeitszeit in die Nachtstunden verlegt, was sich als ausreichend erwies.
2. Sämtliche stromführenden Leitungen waren verdrillt.
3. Die Temperatur des Arbeitsraumes wurde während einer Meßserie nach Kräften konstant gehalten ($\pm$ 1° C).

Die Messungen

Zur Aufnahme der Kurven mit der ballistischen Methode gibt es zwei Wege[1]).

1. Man ändert das Feld sprunghaft und mißt jedesmal den Ausschlag, der sich bei einer solchen Änderung ergibt. Die Ausschläge sind zu addieren. Diese Methode wird bei der Aufnahme der Hysteresiskurve benutzt.
2. Man kommutiert den Strom der Magnetisierungsspule bei verschiedenen Feldstärken; dann ist der halbe Ausschlag proportional der jeweiligen Induktion. Es ist zweckmäßig, den Strom bei jeder Feldstärkenänderung vor der Messung etwa 3omal zu kommutieren, zur „Akkommodation"[2]). Mit Ausnahme der Hysteresismessung wurde die zweite Methode angewendet.

Zunächst untersuchte Verfasser einen Rundstab aus sehr reinem Eisen von 10,4 cm Länge und 0,2 cm Durchmesser. Die gewonnenen Ergebnisse entsprachen völlig den Erwartungen und sind im einzelnen ohne Interesse, sie sollten nur den Beweis für das einwandfreie Arbeiten der Apparatur und des Meßverfahrens erbringen.

Dann wurden zwei Legierungen untersucht, in denen dieselben Komponenten: *Fe*, *Ni*, *Mn*, *Wo* in verschiedenen, nicht näher angegebenen Mengenverhältnissen enthalten sind. Beide sind von der Krupp A.G., Essen, geliefert, die erste trägt den Namen „Indilatans", die zweite „Superindilatans". Beide Stäbe sollten im Bayerischen Landesamt für Maß und Gewicht als Maßstäbe verwendet werden.

Abmessungen

	Indilatans	Superindilatans
Länge	103,60 cm	103,40 cm
Breite	$2{,}97_6$ cm	$2{,}00_9$ cm
Höhe	$0{,}92_3$ cm	$0{,}99_7$ cm
Querschnitt ..	$2{,}74_2$ cm²	$2{,}00_1$ cm²
Volumen	285,57 cm³	207,11 cm³
DV	55.5	64,8

Die Induktionsspule war eine Spule aus 12 Windungen Kupferdraht, die auf eine sehr dünne Pappe gewickelt wurden, um dem Stab möglichst eng anzuliegen. Trotzdem gehen zwischen Stab und Spule einige Induktionslinien durch die Luft, derentwegen eine Korrektion nötig ist. Ist q' der Querschnitt der Spule und q der Querschnitt des Stabes, so muß vom Wert, der sich für B ergibt, abgezogen werden die Größe

$$\left(\frac{q'}{q} - 1\right) H_a .$$

Dieser Korrektionsfaktor hat für den Indilatans- bzw. Superindilatansstab die Größe $0{,}05\,H_a$ bzw. $0{,}06\,H_a$.

Die Mantelspule wurde nach dem auf S. 524 genannten Verfahren hergestellt.

Ergebnisse

1. Der Indilatansstab

H_a	B_a	$-H_c$	N_a
1,31	347	0,33	
2,61	889	1,63	0,0346
3,92	1625	2,61	252
5,23	2523	4,09	204
7,84	3889	5,72	185
10,45	5107	6,53	164
13,07	6060	7,35	153
19,60	7591	8,17	135
26,13	8507	8,98	133
39,20	9337	8,04	108
52,26	9692	7,35	096
65,33	9978	6,04	076
78,40	10120	5,55	069
104,45	10260	4,57	058

1) Gumlich, Magnetische Messungen, Braunschweig 1918, S. 60.
2) Gumlich, a. a. O.

2. Der Superindilatansstab

H_a	B_o	H_w	N_o
3,92	528	2,05	0,0449
5,23	1140	2,23	321
7,84	2585	4,02	186
10,45	3541	6,00	158
13,07	4393	7,69	154
19,60	5644	13,83	126
26,10	6369	19,40	133
39,23	7127	32,28	123
52,20	7887	46,09	089
65,36	8315	59,11	075
78,43	8410	73,40	058
104,45	9120	100,29	052
130,70	9393	126,81	041

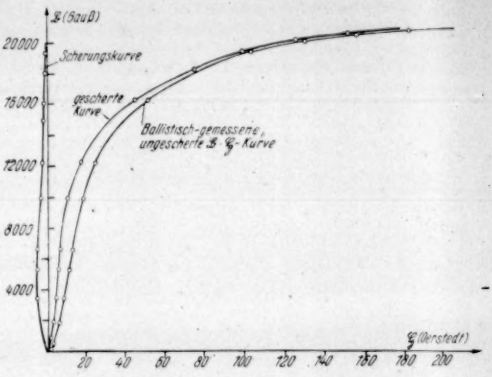


Fig. 5. Messungen am Sechskantstab (Stahl).

Der EF. verhält sich genau so wie der des entsprechenden Kreiszylinders, mit der einen unbedeutenden Abweichung, daß das Gebiet, in dem die Werte nahezu konstant sind, etwas kleiner ist. Für $x \to o$ konvergiert er nach der Berechnung (vgl. S. 521) auf den Wert 0,02 für den Indilatans- und 0,013 für den Superindilatansstab. Fig. 3 und 4 stellen N als Funktion von x dar. Der Schnittpunkt mit der Ordinatenachse ist extrapoliert. Man sieht, daß die Konvergenz gegen den berechneten Wert vorzüglich ist. Im Verlauf der Untersuchungen tauchte die Frage nach der Bedeutung der Querschnittsform auf. Zur Klärung dieser Frage beschaffte Verfasser einen Vierkantstab von quadratischem Querschnitt und einen Sechskantstab aus Stahl. Andere Formen (z. B. Dreikant) waren trotz aller Bemühungen nicht verfügbar. Der Vierkantstab erwies sich leider als unbrauchbar, weil seine Begrenzungsflächen Hohlschliff hatten und daher die Mantelspulen nicht ohne weiteres verwendbar waren.

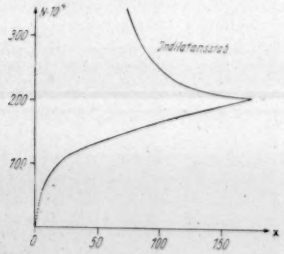


Fig. 3

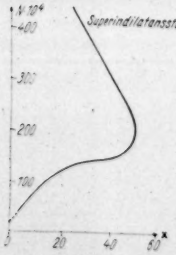


Fig. 4

Fig. 3 und 4. Der ballistische Entmagnetisierungsfaktor als Funktion der Suszeptibilität.

Abmessungen des Sechskantstabes

Länge	100,0 cm
Seitenlänge	1,0 cm
Fläche des Querschnittes	2,60 cm²
DV	55,0

Die Zusammensetzung des Stahles war nicht näher bekannt. Es bestand aus gezogenem Material, wie es zur Herstellung von Schraubenmuttern dient. Die Ergebnisse wurden auf die

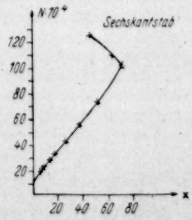


Fig. 6. Der ballistische EF. als Funktion der Suszeptibilität.

gleiche Weise ermittelt wie beim Indilatans- und -Superindilatansstab und sind in Fig. 5 wiedergegeben. Auch der Sechskantstab zeigt das erwartete Resultat: Der EF. berechnet sich für $x \to o$ zu 0,0013 (Fig. 6).

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß aus den Messungen am Indilatans-, Superindilatans- und Sechskantstab hervorgeht

1. daß die gewählte Definition des DV. offenbar sinnvoll ist,
2. daß eine Abhängigkeit des EF. von den absoluten Dimensionen hier nicht bemerkt werden kann.

Untersuchung von neueren Aluminiumlegierungen

Als weiteres Versuchsmaterial stellten die Leichtmetallwerke in Hannover-Linden dem Verfasser freundlichst 4 Aluminiumlegierungen zur Verfügung.

Name	Kurzzeichen	Gattung	Länge cm	Durchmesser mm
1. Bondur	17/11	*Al-Cu-Mg*	100	14
2. *B*6-Seewasser	63/05	*Al-Mg*	100	15
3. Pantal	19 V	*Al-Mg-Si*	100	16
4. Mangal	41	*Al-Mn*	110	20

Die Zusammensetzung in Prozentgehalten ist im Aluminiumtaschenbuch, herausgegeben von der Aluminiumzentrale Berlin, angegeben.

Die Legierungen waren sämtlich sehr schwach magnetisch und wurden daher in der eingangs beschriebenen Schaltung mit Spulen hoher Windungszahl untersucht.

	Zahl der		Korrektionsfaktor	Eichwert
	Lagen	Windungen		
17/11	26	5790	0,237	0,0059
63/05	26	6030	0,291	0,0070
19V	26	5920	0,299	0,0150
41	20	4539	0,318	0,1100

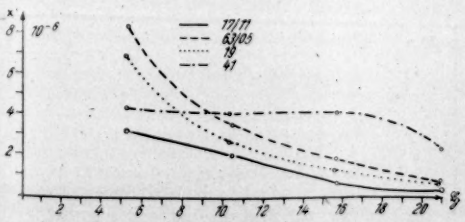


Fig. 7. Aluminiumlegierungen. Suszeptibilität als Funktion der Feldstärke.

Der Eichwert ergibt sich wie gewöhnlich, indem man die Induktionsspule in die Magnetisierungsspule P_1 schiebt und den Ausschlag der sich beim Ein- und Ausschalten des Stromes ergibt, mißt. Vor der Messung der Stäbe wird kompensiert. Der Ausschlag, der sich nach dem Einlegen des Stabes ergibt, ist proportional I $(4\pi - N)$. Bei der Eichung wirkt die ganze Windungsfläche. Nach der Kompensation wirken nur die Kraftlinien, die durch das Einführen des Stabes innerhalb der lichten Weite der Induktionsspule neu hinzutreten. Es wirkt also nur die lichte Weite × der Windungszahl = effektive Windungsfläche. Daher ist der Eichwert noch mit dem Verhältnis effektive Windungsfläche durch ganze Windungsfläche zu multiplizieren. Diese Größe ist als „Korrektionsfaktor" in der Tabelle angegeben.

Ergebnisse

Bemerkenswert ist, daß die Suszeptibilität nicht konstant ist, wie man das für schwach magnetisches Material erwarten sollte. Diese Messungen liegen zwar an der Grenze der Empfindlichkeit der Apparatur, aber das Ergebnis ist durch zahlreiche miteinander übereinstimmende Meßserien gesichert. Die Suszeptibilität von Reinaluminium liegt bei $0{,}6\,10^{-6}$ (Aluminium-Taschenbuch). Die hier untersuchten Legierungen, die alle etwas Mangan enthalten, zeigen etwas höhere Werte. Vielleicht ist darin die letzte Spur der Wirkung des Mangans zu sehen, das in den Heuslerschen Legierungen eine entscheidende Rolle spielt.

Weiterhin untersucht Verfasser mit der gleichen Methode die Legierung „B7M" (Berylliumlegierung der Heräus-Vakuumschmelze, Hanau, bekannt unter dem Namen „Contracid") und die Eisen-Nickellegierung „V2A" der Krupp-A.G., Essen. Das Material lag in kreiszylindrischen Stäben von 1 m Länge und 13 mm Durchmesser vor.

Daten der Induktionsspule

Zahl der		Korrektionsfaktor	Eichwert
Lagen	Windungen		
30	7343	0,218	0,008

Ergebnisse

Der V2A-Stab zeigt, wie bei Nickel-Eisenlegierungen zu erwarten, ferromagnetisches Verhalten.

Ferner lag eine Kupfer-Berylliumlegierung der Siemenswerke in den gleichen Abmessungen vor, deren Magnetisierbarkeit allerdings so weit unter

der Empfindlichkeitsgrenze der Apparatur lag, daß quantitativ nichts ausgesagt werden kann. Immerhin ist auch die Feststellung einer weitgehenden Unmagnetisierbarkeit ($\varkappa < 10^{-6}$) von Wert für die Verwendungsmöglichkeit dieser

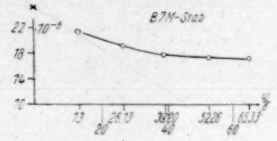


Fig. 8.

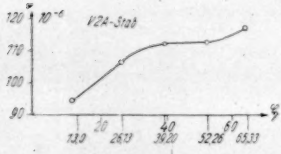


Fig. 9.

Fig. 8 und 9. Suszeptibilität als Funktion der Feldstärke.

Legierung. Für Messungen an so unmagnetischem Material wäre es zu empfehlen, auf eine Schaltung zurückzugreifen, die von Töpler und v. Ettingshausen[1]) angewendet wurde. Die Schaltung stellt eine Differentialmethode dar, in einer Anordnung, die in großen Zügen der hier verwendeten gleicht. Der wesentliche Bestandteil ist jedoch ein rotierender Kommutator, der den Strom in der Primärspule alle $^1/_4$ sec kommutiert und gleichzeitig das Galvanometer umpolt, so daß es Stromstöße immer der gleichen Richtung erhält und einen bequem ablesbaren Dauerausschlag zeigt.

Untersuchung von Rieflerstahl

Die Firma C. Riefler, Nesselwang, überließ Verfasser liebenswürdigerweise zwei Stäbe der Nickelstahllegierung, die sie für die Pendel ihrer bekannten Präzisionsuhren verwendet. Die beiden Stäbe stammten aus verschiedenen Lieferungen und unterscheiden sich in ihren Abmessungen. Sie werden im folgenden mit „Riefler I" und „Riefler II" bezeichnet.

Abmessungen

	Riefler I	Riefler II
Länge	120,0 cm	120,0 cm
Durchmesser ..	1,4 cm	1,0 cm
DV.	85,7	109,1

[1]) Pogg. Ann. **160**, 1, 1877

Zunächst wurde die Neukurve und dann die Hysteresiskurve aufgenommen. Vor der Messung

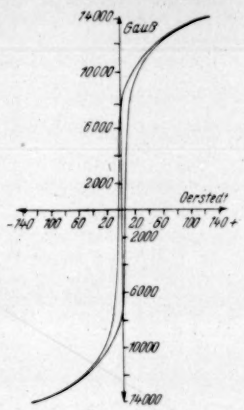


Fig. 10. Hysteresiskurve von Riefler I.

der Hysteresis durchlief der Stab 10 vollständige Zyklen. Die Induktionsspule hatte 25 Windungen, ihre Eichung ergab: 1 Skt. 10,45 Oerstedt.

Fig. 10 zeigt die gescherten Kurven, sie hat das für Nickelstahllegierungen charakteristische Aussehen: sehr kleine Koerzitivkraft und ziemlich große Remanenz. Die Stäbe sind also magnetisch sehr weich.

	Riefler I	Riefler II
Koerzitivkraft ..	4,8 Oerstedt	4,7 Oerstedt
Remanenz	7800 Gauß	7600 Gauß

Die beiden Stäbe zeigen einen geringfügigen Unterschied, der sich am sichtbarsten im Permeabilitätsverlauf ausdrückt (Fig. 11) und auf kleine Abweichungen in der Struktur zurückzuführen sein dürfte.

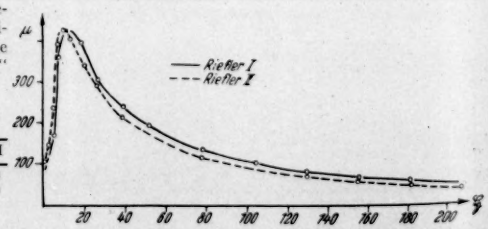


Fig. 11. Permeabilität als Funktion der Feldstärke.

Es ist interessant, zu berechnen, welche Folgerungen sich aus diesem Verhalten für Uhren ergeben, die mit diesen Pendeln ausgerüstet sind. Soweit Verfasser bekannt geworden ist, sind Uhrenpendel niemals eingehend auf ihr magnetisches Verhalten untersucht worden, wenn man von einem kurzen unveröffentlichten Gutachten von Ebert (weil. Prof. an der Techn. Hochschule München) aus dem Jahre 1902 absieht, dessen Kenntnis ich der Firma Riefler verdanke.

Um das Verhalten des Nickelstahles bei kleinen Feldstärken, wie sie der Größe des Erdfeldes entsprechen, zu studieren, wurden in den Stromkreis der Magnetisierungsspule (Fig. 1) Hochohmwiderstände im Betrag von 2×10000 und 2×20000 Ohm eingeschaltet. Parallel zu jedem Widerstand lag ein Quecksilberkontakt, der es ermöglichte, ihn momentan kurzzuschließen oder einzuschalten. Die Stromstärke wurde an einem besonders geeichten Milliamperemeter von Siemens und Halske abgelesen und aus ihr das Feld berechnet, gemäß Formel von S. 523. Es ergaben sich folgende Strom- und Feldstärken.

Milliampere	Oerstedt
0,98	0,026
5,26	0,137
6,28	0,246
8,00	0,469
9,02	0,757

Die Induktionsspule enthielt 5790 Windungen auf 26 Lagen. Sie wurde in der üblichen Weise geeicht. Es ergab sich: 1 Skt. $\sim 0{,}14_3$ Oerstedt. Es wurde der Stab I untersucht. Das Ergebnis ist als Mittel aus 6 vollständigen Serien, die nur sehr wenig voneinander abwichen in Fig. 12 dargestellt.

Auf ein Uhrenpendel wirkt nahezu ausschließlich die Vertikalkomponente des Erdfeldes, die in München eine Größe von $0{,}41_3$ Oerstedt hat. Aus Fig. 12 kann man entnehmen, daß dieses Feld eine beträchtliche Magnetisierung hervorruft: $B \approx 1{,}0$ Gauß. Das entspricht bei einem Pendelstab von 1,4 cm Durchmesser einer Polstärke von 0,0687 Einheiten. Ein Pol befindet sich am unteren Ende des Pendels und wirkt im Erdfeld im Sinne einer Vergrößerung der Schwerkraft. Der Pol vom entgegengesetzten Vorzeichen befindet sich in den oberen Regionen des Pendels und wirkt im umgekehrten Sinn. Da sein Hebelarm weit kürzer ist, soll sein Einfluß vernachlässigt werden.

Die Differentialausgleichung des Pendels lautet unter Berücksichtigung der magnetisehen Störung:

$$m \frac{d^2 s}{dt^2} = - mg \sin \varphi - uh \sin \varphi ,$$

wobei u die Polstärke des Pendels und h die Feldstärke der Vertikalkomponente ist, die für den Bereich, in dem das Pendel schwingt, als homogen angesehen werden soll. Setzt man $s = L \sin \varphi$ (L = reduzierte Pendellänge) und für kleine Ausschläge $\sin \varphi = \varphi$, so erhält man nach einfacher Rechnung die Schwingungsdauer τ:

$$\tau = \pi \sqrt{\frac{L}{g + \frac{u \cdot h}{m}}} .$$

Man muß also statt g setzen

$$g' = g\left(1 + \frac{uh}{mg}\right) .$$

Nun verhalten sich die Schwingungsdauern

$$\frac{\tau}{\tau'} = \sqrt{\frac{g'}{g}} = \sqrt{1 + \frac{uh}{mg}} .$$

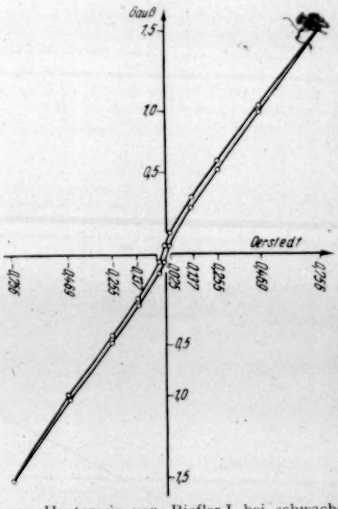


Fig. 12. Hysteresis von Riefler I bei schwachen Feldern.

mg wurde bei einer der Riefleruhren der Münchner Sternwarte zu 1371 g (Gewicht) gefunden. (Diesen Wert entnehme ich dem erwähnten Gutachten von Ebert.) Nimmt man an, daß die Uhr ohne den Einfluß des Erdfeldes mathematisch genau richtig geht, so daß $\tau = 1$ ist (Sekundenpendel), so folgt

$$\tau' = 1{,}00001 \text{ sec},$$

das bedeutet, daß die Uhr um $1 \cdot 10^{-5}$ sec je Schwingung vorgeht. Das gibt für einen Tag (86400 sec) 0,864 sec, eine ziemlich beträchtliche Größe.

Bei der Justierung des Pendels wird dieser Einfluß des Erdfeldes mitberücksichtigt. Es können fortan nur noch die Variationen des Feldes wirksam werden. Dabei fallen nur die Störungen, die von der Großstadt herrühren, ins Gewicht, denn die natürliche Variation des Erdfeldes ist außerordentlich klein ($^1/_{500}$ seines Wertes.) Um den Einfluß dieser Störungen auf den Gang der Uhren erfassen zu können, müßte man fortlaufende Aufzeichnungen über ihre Größe haben. Sternwarte und Erdphysikalische Warte Münchens, die in den gleichen Gebäuden untergebracht sind, haben absolute Messungen des Erdfeldes, seiner Variation und magnetischer Störungen seit langem aufgegeben, was mit der bevorstehenden Übersiedlung in störungsfreies Gebiet zusammenhängt. So waren leider keine Anhaltspunkte für die Höhe des Störpegels zu gewinnen. Nimmt man an, daß länger dauernde Störungen nur $^1/_{10}$ der Größe des Erdfeldes erreichen, also 0,04 Oerstedt betragen, Werte, die in der Innenstadt oft noch überschritten werden, so kann sich das auf den Gang der Uhr immer noch in der Größenordnung von hundertstel Sekunden je Tag auswirken.

Der Direktor der Sternwarte, Prof. Rabe, war so freundlich, mir die Einsicht in die Uhrenprotokolle zu gestatten. Im folgenden seien die täglichen Differenzen der Gangkorrekturen für die Monate Mai und September (wahllos herausgegriffen) angeführt.

Mai 1937	September 1937
+ 02	+ 43
+ 01	+ 41
+ 01	+ 33
− 30!	+ 40
+ 01	+ 40
+ 01	+ 51
00	+ 40
00	+ 41
− 03	+ 45
− 10	+ 37
− 10	+ 42
− 03	+ 43
− 03	+ 41
+ 04	+ 46
+ 18!	+ 56!
− 28'	+ 23'
− 01	+ 48
− 10	+ 43
− 13	+ 43
− 05	+ 44
− 12	+ 39
+ 01!	+ 51
− 40'	+ 37

Die Zahlen bedeuten hundertstel Sekunden.

Unterschiede in der absoluten Größe der Gangkorrekturen in den einzelnen Monaten sind temperaturbedingt. Innerhalb einer Woche ist ein Temperatureinfluß vollkommen ausgeschlossen.

Es ist auffallend, daß die Schwankungen in der Größenordnung der zu erwartenden magnetischen Störungen liegen. Es geht allerdings nicht an, nur diese Ursache zu unterlegen, weil zahlreiche Arbeiten gezeigt haben, daß Gangschwankungen auch infolge von Erschütterungen (Erdbeben) und Störungen im Werk, von denen kein Mechanismus frei ist, auftreten. In einer ausführlichen Arbeit von Kienle werden systematisch alle Fehlerquellen mit Ausnahme der magnetischen Störungen studiert und eingehend besprochen: Dichteänderungen im Pendel infolge von Dichteänderungen der Luft, Kondensation von Wasserdampf, Temperaturschichtung, Absorption von Gasen usw. Das alles bedingt Fehler, die bei gut geschützten Uhren kleiner sind als die Gangstörungen durch magnetische Einflüsse. Kienle[1]) findet denn auch ein Störungsglied, das jedenfalls nicht von Störungen im Mechanismus herrührt und von ihm nicht näher erklärt werden kann. Besonders beobachtet er stärkere Gangstörungen bei Erdbeben – die ja von magnetischen Störungen begleitet zu sein pflegen –, und zwar wider Erwarten auch bei solchen, die die Schwingungsebene des Pendels senkrecht treffen. Nach Bock[2]) ist in diesem Fall die Annahme einer Wirkung auf die Aufhängefeder des Pendels nicht haltbar. Kienle macht Änderungen des Elastizitätsmoduls durch Erschütterungen für die Störungen verantwortlich. Dagegen möchte ich vornehmlich einwenden, daß nicht einzusehen ist, warum dann die Störung nach Abklingen des Bebens wieder verschwindet. Ähnliche Beobachtungen über plötzliche Gangstörungen wie Kienle macht A. S. Mirojubowh[3]), ohne eine Erklärung dafür zu wissen.

Eine bündige Entscheidung über die aufgeworfene Frage ließe sich nur treffen, wenn über einen langen Zeitraum hinweg sowohl Uhrenprotokolle wie Aufzeichnungen über die magnetischen Störungen am Ausstellungsort der Uhr vorlägen. Sie hat vorwiegend theoretisches Interesse, denn für astronomische Bedürfnisse gehen die Riefleruhren genau genug, und für den öffentlichen Zeitdienst, wo solche Störungen lästig wären, verwendet man in zunehmendem Maße die Quarzuhr.

1) Neue Ann. d. kgl. Sternwarte, München, Bd. V, H. 2.

2) Kritische Theorie der freien Rieflerhemmung, Berlin 1910.

3) Neue Ann. d. kgl. Sternwarte, München, Bd. V, H. 2.

Die Anregung zu dieser Arbeit verdanke ich Herrn Prof. Dr. K. T. Fischer, München. Für sein Interesse am Fortgang der Untersuchungen, für seine Ratschläge und ständige Hilfsbereitschaft bin ich ihm zu großem Dank verpflichtet. Die Physikalische Lehrmittelsammlung, an der ich die Arbeit begann, wurde aufgelöst, bevor die Versuche beendet werden konnten. Die Möglichkeit, sie fortzuführen, bot mir Herr Geheimrat Zenneck im Physikalischen Institut der Technischen Hochschule, wofür ich ihm an dieser Stelle besonders danken möchte. Ferner bin ich Herrn Prof Meißner, München, dankbar für seine Ratschläge und die Überlassung eines Normals der gegenseitigen Induktion aus Mitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

Zusammenfassung

1. Es wird ein Verfahren zur Messung des entmagnetisierenden Feldes auf lange Stäbe beträchtlichen Querschnittes angewendet und als brauchbar befunden.
2. Der Einfluß von Wirbelströmen auf das Messungsergebnis ist zu vernachlässigen.
3. Für prismatische Stäbe wird eine Definition des Dimensionsverhältnisses vorgeschlagen.
4. Ein Einfluß der absoluten Dimensionen der Probestücke auf die Größe des Entmagnetisierungsfaktors ist nicht erkennbar.
5. Berichtigung einer in der Literatur wiederholt empfohlenen Nebenschlußschaltung für Galvanometer.
6. Bestimmung der magnetischen Konstanten von einigen Aluminiumlegierungen, von Contracid, von V2A-Stahl und einer Kupferberylliumlegierung.
7. Gangstörungen von Riefleruhren durch magnetische Einflüsse.

Literaturverzeichnis

A. Abt, Ann. d. Phys. **6**, 774, 1901.
H. Barkhausen, Physik. Zeitschr. **20**, 401, 1919.
G. Benedicks, Ann. d. Phys. **6**, 726, 1901.
R. Bozorth, Phys. Rev. **32**, 124, 1928.
P. Debye, Zeitschr. f. Math. u. Phys. **54**, 418, 1907.
R. Dieterle, Ann. d. Phys. (4) **59**, 343, 1919.
E. Dussler, Ann. d. Phys. (4) **86**, 66, 1928.
A. v. Ettingshausen, Pogg. Ann. **253**, 272, 1882.
R. Gans und Wittke, Ann. d. Phys. (5) **23**, 461, 1935.
D. Goldhammer, Pogg. Ann. **31**, 360, 1887; **31**, 370, 1887.
E. Gumlich, Ann. d. Phys. (4) **59**, 668, 1919; Arch. f. Elektrotechn. **2**, 472, 1914; **2**, 461, 1914.
E. Gumlich und A. Steinhaus, Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. **17**, 369, 1915.
K. Holborn, Sitzungsber. d. kgl. preuß. Akad. d. Wiss., S. 159, 1889.
F. Kienle, Neue Ann. d. kgl. Sternwarte München, Bd. V, H. 2.
F. Kohlrausch, Pogg. Ann. **31**, 609, 1887.
E. Kühlewein, Physik. Zeitschr. **32**, 472, 1931.
R. Lamb, Phil. Mag. **48**, 262, 1899.
R. Mann, Phys. Rev. **3**, 359, 1895.
S. Masumoto, Sci. Rep. of the Tôhoku Imp. Univ. **20** (Nr. 1), 101, 1931.
G. Preisach, Zeitschr. f. Phys. 94, 153, 1935.
E. Riecke, Pogg. Ann. **225**, 433, 1873; Diss. Hannover 1906.
R. Rüdenberg, Ann. d. Phys. (4) **86**, 798, 1928.
M. Samuel, Abh. d. kgl. Ges. Göttingen, Math.-Phys. Kl.
S. Shuddemagen, Phys. Rev. **31**, 165, 1910.
S. P. Thompson und E. W. Moss, Electrician **63**, 171, 1909.
H. Tobusch, Ann. d. Phys. **26**, 439, 1908.
F. Töpler und A. v. Ettingshausen, Pogg. Ann. **160**, 1, 1877.
W. Volkmann, Ann. d. Phys. **10**, 217, 1903.
K. Weiß, Arch. f. Elektrotechn. **2**, 1, 1913.
L. Wohlmann, Zeitschr. f. techn. Phys. **10**, 505, 1929.
J. Würschmidt, Zeitschr. f. Phys. **9**, 379, 1922; **10**, 91, 1922; **10**, 389, 1922; **12**, 128, 1922.
B. Wwedensky, Ann. d. Phys. **64**, 609, 1921.
J. Zenneck, Ann. d. Phys. **6**, 497, 1902.

Aluminium-Taschenbuch, Berlin 1937.
G. Benischke, Die wissenschaftlichen Grundlagen der Elektrotechnik, Berlin 1918.
A. Ewing, Magnetische Induktion in Eisen und verwandten Metallen, Braunschweig 1895.
V. Fuß, Metallographie des Aluminiums und seiner Legierungen, Berlin 1934.
E. Gumlich, Magnetische Messungen, Braunschweig 1918.
F. Heusler, Über die ferromagnetischen Eigenschaften von Legierungen unmagnetischer Metalle, Marburg 1904.
F. Pinoff, Werkstoffanalysen, München 1926.
R. Rüdenberg, Elektrische Schaltvorgänge, Berlin 1933.
A. Schimmel, Metallographie der technischen Kupferlegierungen, Berlin 1930.
J. Würschmidt, Theorie des Entmagnetisierungsfaktors und der Scherung von Magnetisierungskurven, Braunschweig 1925, Sammlung Vieweg, H. 78.
Die Heräus-Vakuumschmelze, Hanau 1933.

Anmerkung: Wo im Text einfach „Kohlrausch" zitiert ist, ist gemeint: F. Kohlrausch, Lehrbuch der praktischen Physik, 17. Auflage.

(Eingegangen 24. April 1939)

Eine dielektrische Untersuchung von mit Fremdstoffen versetzten Kohlenoxyd-Hämoglobin-Lösungen

Von S. Arrhenius, Upsala

Problemstellung

In einer vorhergehenden Arbeit über das dielektrische Verhalten von Kohlenoxyd-Hämoglobin [1], auf welche ich betreffs theoretischer Überlegungen sowie Beschreibung der experimentellen Anordnungen unter anderem hinweisen muß, habe ich ein Dipolmoment von 17,8 Debye für Hämoglobin gefunden. Da die Assoziation bei Stoffen dieser Art eine große Rolle spielt, muß man sich die Frage stellen, ob nicht Fremdsubstanzen (als Verunreinigungen) das Dipolmoment beträchtlich ändern können. Das erste Ziel dieser Untersuchung besteht in der Auffindung einer Veränderung des Dipolmoments durch Zusätze, das zweite ist die Bestimmung der Relaxationszeit, um zu prüfen, ob diese gemäß der Formel:

$$\tau = \frac{4\pi a b^2}{kT}\,\psi\eta_i \qquad (1)$$

mit Verwendung der Makroviskosität des Lösungsmittels η_i immer berechnet werden kann. (ψ ist ein Formfaktor, a große, b kleine Achse der als Rotationsellipsoid betrachteten Molekel, k Boltzmannsche Konstante, T die absolute Temperatur).

Es gibt nur eine verhältnismäßig geringe Anzahl von Substanzen, mit denen man eine Hämoglobinlösung versetzen kann, wenn diese nachher dielektrisch untersucht werden soll. Lösungen, deren Leitvermögen (Ionenleitung) größer als $5 \cdot 10^{-5}$ $Ohm^{-1}\,cm^{-1}$ sind, können mit meiner heutigen Apparatur nicht gemessen werden. Da das Leitvermögen der reinen Hämoglobinlösung rund $2 \cdot 10^{-5}$ $Ohm^{-1}\,cm^{-1}$ beträgt, ist das Untersuchungsgebiet sehr begrenzt. Auch schwache organische Säuren und Basen entfallen dadurch, ja sogar Stoffe, die durch Oxydation in Säuren übergehen, wie z. B. Azetaldehyd, versuchte ich vergebens zu verwenden. Eine andere Einschränkung folgt aus der Eigenschaft, Eiweißstoffe zu flocken, die z. B. Alkohole und Dioxan besitzen.

Man kann alle Stoffe, die man einer wässerigen Lösung zusetzen kann, in zwei Klassen einteilen:

1. diejenigen, die die Dielektrizitätskonstante (DK) der Lösung vermindern, und
2. diejenigen, die die DK erhöhen.

Die Stoffe jeder dieser Klassen können mit Rücksicht auf das gelöste Eiweiß wieder in zwei Gruppen eingeteilt werden:

A. Stoffe die mit den für das Eiweiß charakteristischen Radikalen -NH_2 oder $COOH$ Verbindungen geben oder die Eiweißmolekel spalten (mit Hilfe der Ultrazentrifuge feststellbar), und
B. eiweißneutrale Stoffe.

Diese insgesamt vier Gruppen werden in dieser Untersuchung durch folgende Stoffe repräsentiert:

1. A. Durch Glukose, deren Aldehydgruppe mit NH_2 eine aldehydammoniakähnliche Verbindung gibt, jedenfalls bei Aminosäuren und Peptiden (zitiert [2]). Die Reaktion erfordert Zeit. Ob auch bei Hämoglobin eine Reaktion stattfindet, ist noch nicht bewiesen (zitiert [3]).
   B. Durch Glyzerin, das in der Proteinchemie sogar als Schutzmittel Verwendung findet.
2. A. Durch Harnstoff, der jedenfalls bei höheren Konzentrationen die Proteine spaltet [4] oder „denaturiert". Der Reaktionsmechanismus ist leider nicht aufgeklärt.
   B. Durch Glykokoll.

Versuchsmaterial

Das Hämoglobin wurde nach Ettisch und Groscurth [5] aus Schweineblut hergestellt und unmittelbar vor der „Verunreinigung" frisch elektrodialysiert. Bei den Glukose- und Glyzerinversuchen ließ man die Lösungen zum Ausgleich drei Tage lang im Kältezimmer stehen. Um dabei die mit der Zeit rasch wachsenden Leitvermögen herabzusetzen, wurden die Lösungen gegen Glukose- bzw. Glyzerinlösungen derselben Stärke dialysiert. Der Gehalt an Hämoglobin wurde dabei durch Kjeldahl-Analyse ermittelt. Da dieses Verfahren bei Harnstoff oder Glykokoll ausgeschlossen ist, wurden diese Lösungen ungefähr 17 Stunden vor der Messung bereitet. Die verwendeten Präparate waren Saccharum amylaceum pur. anhydricum pro infusione (Merck), Glycerinum bidestillatum 1,23 pro analysi (Schering-Kahlbaum), dessen Glyzeringehalt von Zeit zu Zeit pyknometrisch bestimmt wurde, Glykokoll nach Sörensen (Schering-Kahlbaum) und Urea pura D. Ap.-V. (Schering-Kahlbaum). Das letztere wurde einmal aus Alkohol umkristallisiert.

Berechnung des Dipolmoments

Ganz allgemein kann man das Dipolmoment einer Molekel durch die Formel ausdrücken:

$$\mu = 0{,}0127 \cdot 10^{-18} \sqrt{(P_1 - P_2)\,T}\ \text{e.s.E.} \qquad (2),$$

(10^{-18} e.s.e. = 1 Debye)

In dieser Formel bedeutet T wie immer die absolute Temperatur, P_1 ist die molare Polarisation des betrachteten Stoffes bei einer Wellenlänge λ_1 gemessen, wo die betrachteten Molekeln dem Feld vollständig (d. h. soweit die Wärmebewegung es gestattet) folgen. P_2 ist die Polarisation des Stoffes bei der Wellenlänge λ_2 gemessen, wo seine Molekeln im Verhältnis zum äußeren Feld vollständig desorientiert sind. Die Voraussetzung einer Berechnung des Moments nach Formel (2) ist, daß die Polarisation anderer in der Lösung vorhandener Stoffe innerhalb des Wellenlängengebietes λ_1 bis λ_2 konstant oder sehr genau bekannt ist. Unter den günstigen Umständen, daß die Molekeln der Lösung keinen Einfluß aufeinander ausüben (assoziieren, dissoziieren oder ionisieren), kann man P_2 durch die optische Polarisation P_0 ersetzen.

Für die molare Polarisation besteht nach Clausius-Mosotti die Beziehung:

$$P = \frac{M}{\varrho} \cdot \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \tag{3}$$

im optischen Gebiet:

$$P_0 = \frac{M}{\varrho} \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \tag{3a}$$

wodurch man den Ausdruck für das Dipolmoment erhält:

$$\mu = 0{,}127 \cdot 10^{-18} \left(\frac{M \cdot T}{\varrho_L \cdot c} \cdot \left(\frac{\varepsilon_s - 1}{\varepsilon_s + 2} - \frac{\varepsilon_u - 1}{\varepsilon_u + 2} \right) \right)^{1/2} \text{e.s.E.} \tag{3b}$$

In diesen Formeln bedeutet M das Molgewicht, d die Dichte des Stoffes, ϱ_L die Dichte der Lösung, n der Brechungsindex, ε_s und ε_u die DK ober- bzw. unterhalb des Dispersionsgebietes. Da das Molgewicht des Hämoglobins in sämtlichen Serien zu 68000 (± 5000) gesetzt wird und die Temperatur 20° ist, wird Formel (3b) verwendet in der Form:

$$\mu = 567{,}1 \left(\frac{1}{c \cdot \varrho_L} \left| \frac{\varepsilon_s - 1}{\varepsilon_s + 2} - \frac{\varepsilon_u - 1}{\varepsilon_u + 2} \right| \right)^{1/2} \text{(Debye)}. \tag{3c}$$

c ist die Konzentration des Hämoglobins in Gewichtsprozenten.

Die auf Grund der Clausius-Mosottischen Beziehung berechneten Ausdrücke (3b) und (3c) gelten streng nur für Gase und für verdünnte Lösungen einer polaren Substanz in einem unpolaren Lösungsmittel. Die Anwendbarkeit auf die quantitative Bestimmung der Dipolmomente aus Lösungen in einer stark assoziierten polaren Flüssigkeit, wie Wasser, erfordert eine besondere Diskussion. So ist z. B. die gemessene Dipolpolarisation des reinen Wassers gegenüber der aus dem Dipolmoment des freien Moleküls berechneten um einen Faktor 5 kleiner (Reduktionsfaktor in der Theorie der quasikristallinen Struktur von Debye [6 und 7]).

Eine im Wasser aufgelöste Molekel hat deswegen in der Regel nicht dieselbe Orientierungspolarisation, die sie im Gaszustand haben würde. L. Onsager [8] hat versucht, eine Berechnung des inneren Feldes für reine Dipolflüssigkeiten durchzuführen, um dadurch eine Berechnung des Dipolmomentes der Substanzen aus der DK ihrer Lösung in polaren Lösungsmitteln zu ermöglichen. Leider ist das Problem so schwierig, daß Onsager zu weitgehenden Näherungsannahmen gezwungen war; so muß das Moment zentral in der Molekel liegen, was z. B. bei den meisten Aminosäuren nicht der Fall ist.

Eine reine empirische Methode zur Berechnung des Dipolmomentes von Aminosäuren, Harnstoffderivaten, Betainen, Polypeptiden, Eiweißstoffen u. dgl. aus den DK ihrer Wasserlösungen ist von J. Wyman jr. [9, 10] entwickelt worden. Er geht dabei aus von den Resultaten der Messungen an den genannten Stoffen, die er und seine Schüler [11, 12, 13, 14, 15], G. Devoto [16, 17], G. Hedestrand [18] u. a. ausgeführt haben.

Die Wasserlösungen der genannten Stoffe haben nämlich die auffallenden Eigenschaften, daß ihre DK größer als die des Wassers ist. Diese Erhöhung ist der gelösten Menge in erster Annäherung proportional. Deswegen hat man als neue Größe das Dekrement eingeführt:

$$\delta = \frac{\varepsilon_L - \varepsilon_m}{g}.$$

ε_L ist die DK der Lösung, ε_m diejenige des Lösungsmittels, g Menge gelöster Substanz im Mol/Liter.

Ferner führt Wyman für die Polarisation den Ausdruck:

$$P = \frac{M}{\varrho_L} \cdot \frac{\varepsilon - a}{b} \tag{4}$$

ein, wo a und b willkürliche Konstante sind. Dadurch bekommt er für das Dipolmoment den Ausdruck:

$$\mu = \alpha \left(\frac{MT}{g \cdot \varrho} (\varepsilon_s - \varepsilon_u) \right)^{1/2} \text{(Debye)}, \tag{5}$$

der sich im allgemeinen, da ε_u und ε_m wenig verschieden sind, auf

$$\mu = \alpha \left(\frac{MT}{\varrho} \cdot \delta \right)^{1/2} \text{(Debye)}, \tag{5b}$$

reduziert. Um die Konstante α zu erhalten, geht Wyman vom Dekrement des Glykokolls aus und berechnet, daß diese, die einfachste Aminosäure, als Zwitterion ein Moment von 15 Debye hat. Der Abstand der beiden Einheitsladungen — die positive „sitzt" im Stickstoffkern, die negative im Mittelpunkt der Sauerstoffatome — ist aus den röntgenkristallographischen Untersuchungen von J. Hengstenberg und F. V. Lenel [19] oder I. D. Bernal [20] zu 3,17 Å bestimmt ($3{,}17 \cdot 10^{-8} \cdot 4{,}77 \cdot 10^{-10} = 15{,}1 \cdot 10^{-18}$ e.s.E. = 15 Debye).

Gegen diese Wymansche Berechnungsmethode muß man starke Einwände erheben. Was die Berechnung des Moments von Glykokoll betrifft, so ist es nicht endgültig bewiesen, daß dessen Molekel in Lösung dieselben Dimensionen hat wie im Kristallgitter. Zweitens ist bei so kleinen Abständen eine Verschiebung der Ladungen durch gegenseitigen Einfluß zu erwarten. Drittens kann die Gegenwart starker Ladungen in sonst „neutralen" Gruppen wie CH_2 Veränderungen verursachen. Viertens ist es nicht ganz ausgeschlossen, daß Wassermolekeln, die in das Kraftfeld der Zwitterionen geraten, sich diesem Felde entgegenstellen, d. h. nicht mehr lediglich der Wärmebewegung und einem äußeren Felde folgen. Sie sind an das Glykokoll assoziiert. Kurzum, es ist schwer über das Dipolmoment des Glykokolls eine Annahme zu machen. Aber auch gegen das ganze Verfahren der Anwendung des Dekrements sind Einwände zu machen. Die Konsequenz fordert, daß, wenn man das Moment für Lösungen mit positivem Dekrement in dieser Weise bestimmen kann, es auch für die anderen Stoffe durchzuführen ist. Leider erhält man in dieser Weise für die meisten wasserlöslichen Substanzen imaginäre Momente. Überhaupt scheint man mittels chemischer oder dipoltheoretischer Überlegungen nicht feststellen zu können, weswegen der eine Stoff ein positives, der andere ein negatives Dekrement hat.

Die beste Auffassung der polaren Lösungen kann man durch eine einfache Überlegung bekommen. Führt man in Wasser eine Substanz A ein, die hydrophile Gruppen wie $COOH$, NH_2, OH usw. hat, so sind in der Lösung nicht mehr Moleküle A, sondern Komplexe des Typus A, nH_2O vorhanden. n stellt dabei irgendeinen Mittelwert dar. Für manche Stoffe, wie z. B. die meisten Proteine, sind diese Wassermolekeln so mit der Trockensubstanz verbunden, daß Protein + Wassermolekeln als ein chemisches Individuum aufgefaßt werden muß. Der Wasserhülle beraubt, haben die Proteine geringe oder keine Beständigkeit (sind denaturiert), zeigen ganz andere physikalische (und physiologische) Eigenschaften. Deswegen käme der Berechnung eines „Trockenmomentes" aus der DK ihrer Wasserlösungen nur geringes Interesse zu, auch wenn sie gelingen sollte.

In der vorliegenden Arbeit sind die mit μ bezeichneten Momente nach der Clausius-Mosottischen Formel, die mit μ_F bezeichneten nach Wyman berechnet. (Oncley [21] hat nach Wyman ein Moment für CO-Hämoglobin von 470 Debye gefunden.)

Berechnung der Relaxationszeit

Bei der Bestimmung der Relaxationszeit ergeben sich nicht die prinzipiellen Schwierigkeiten, die bei der Momentbestimmung auftraten, denn diese ist ja durch die Lage des Frequenzgebietes absolut bestimmt, in dem die DK von ε_s zu ε_u abfällt. Nach P. Debye [22] ist die reelle, bei der Frequenz $\nu = \frac{\omega}{2\pi}$ gemessene DK ε gleich:

$$\varepsilon = \varepsilon_u + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_u}{1 + \left(\frac{\varepsilon_s + 2}{\varepsilon_u + 2}\right)^2 \omega^2 \tau^2}, \qquad (6)$$

wo ε_s und ε_u die obere bzw. untere Asymptote der Dispersionskurve (6) sind. Diese Grenzwerte sind sehr schwierig experimentell zu bestimmen. Die Korrektion der Kapazität für Leitvermögen der Lösung steigt beträchtlich mit der Wellenlänge, und die Unsicherheit der Werte ist der Korrektur, d. h. dem Produkt aus Leitvermögen und Wellenlänge proportional. Diese Korrektion erhält man durch Vergleichung der Kapazitäten der Versuchszelle bei Füllung mit Lösung und mit Wasser von genau demselben Leitvermögen (Zusatz von KCl), wobei die Messungen unter so weit wie möglich genau denselben Umständen gemacht werden. Bei der Bestimmung des unteren Grenzwertes ε_u hat man außer den praktischen Schwierigkeiten (Skineffekt, Verluste im Isoliermaterial u. a. m.) noch die Aufgabe theoretisch zu diskutieren, wieweit Dispersionskurven bei der dielektrischen Untersuchung einer verunreinigten Hämoglobinlösung eindeutig sind. Nach Berücksichtigung aller dieser Faktoren kann man τ, ε_s und ε_u berechnen.

Sämtliche Messungen wurden mit der vorher beschriebenen Brückenmethode gemacht. Die Temperatur war 20 °C und konnte „manuell" auf ungefähr $\pm 0{,}2°$ stabil gehalten werden. Als DK des Wassers wurde der Wert

$$80{,}30 - 0{,}352(t° - 20{,}0°)$$

verwendet.

Aus Formel (6) berechnet man τ:

$$\tau = \frac{1}{\omega q} \sqrt{\frac{\varepsilon_s - \varepsilon}{\varepsilon - \varepsilon_0}} \qquad (6a)$$

wo $q = \frac{\varepsilon_s + 2}{\varepsilon_u + 2}$ ist. Die Genauigkeit der Bestimmung der Relaxationszeit hängt von dem Wert der aktuellen DK ε ab, denn der prozentuale Fehler von τ ist:

$$100\left(\frac{\delta\tau}{\tau}\right) = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_0}{(\varepsilon_s - \varepsilon)(\varepsilon - \varepsilon_0)} \cdot \frac{\delta_\varepsilon}{2} \cdot 100. \quad (7)$$

Wegen dieser Fehlergleichung (7) werden bei der Berechnung von τ die Werte, bei denen $\varepsilon - \varepsilon_u$ oder $\varepsilon_s - \varepsilon$ kleiner als 10 Proz. von $\varepsilon_s - \varepsilon_u$ sind, verworfen, diejenigen, wo sie weniger als 25 Proz. sind, mit dem Gewicht $^1/_2$ in Rechnung gesetzt. Da wegen der Steigerung des Leitvermögens eine Serie binnen eines Tages durchgeführt sein muß, beträgt die Anzahl der Punkte pro Serie durchschnittlich 11, davon 5 vollwertige, 3 $^1/_2$wertige und 3 verworfene. Der zufällige Fehler der DK liegt zwischen 1 und 3 Promille. Der Fehler in μ wird aus der Voraussetzung berechnet, daß die Unsicherheit der Grenzwerte ε_s und ε_u zusammen einen Fehler von 0,5 ausmacht. Die Fehler in τ sind nicht aus Formel (7) berechnet, sondern gewöhnliche Mittelwertfehler. Die Viskositäten sind aus Tabellen entnommen, die Leitfähigkeiten der Lösungen unmittelbar vor der elektrischen Messung bestimmt. Ihre Vergrößerung während der Meßzeit (8 bis 10 Stunden) beträgt rund 10 Proz.

Die Resultate sind in den folgenden drei Tabellen zusammengefaßt.

Tabelle I. Kohlenoxyd-Hämoglobin mit Glukose versetzt

Glukosegehalt in Proz.	Hämoglobingehalt in Proz.	ε_s	ε_u	Relaxationszeit $\times 10^{-7}$ Sek. τ	Viskosität centipois η	Red. Relaxationszeit $\times 10^{-7}$ Sek. τ/η	Dipolmoment Debye μ	Dipolmoment nach (5) (Debye) μ_F	Leitvermögen $\times 10^{-5}\,\Omega^{-1}\,\mathrm{cm}^{-1}$ $\varkappa$	Fehler in τ $\times 10^{-7}$ Sek.	Fehler in μ Debye
0,99	3,93	81,80	76,50	1,21	1,022	1,18	13,8	276,2	4,39	0,08	0,7
1,01	3,86	81,50	77,20	1,58	1,022	1,55	12,7	251,3	4,41	0,11	0,7
4,97	3,62	81,30	75,00	1,85	1,12	1,66	16,0	311,8	5,33	0,15	0,6
8,52	3,69	82,00	75,10	1,70	1,25	1,35	16,3	319,7	1,77	0,05	0,6
15,2	2,93	79,20	74,10	1,91	1,46	1,30	16,0	314,7	2,09	0,03	0,8

Tabelle II. Kohlenoxyd-Hämoglobin mit Glyzerin versetzt

Glyzingehalt in Proz.	Hämoglobingehalt in Proz.	ε_s	ε_u	Relaxationszeit $\times 10^{-7}$ Sek. τ	Viskosität centipois η	Red. Relaxationszeit $\times 10^{-7}$ Sek. τ/η	Fiktiver Glyzingehalt[1]) in Proz.	Dipolmoment Debye μ	Dipolmoment nach (5) (Debye) μ_F	Spezielle Volumen ν	Leitvermögen $\times 10^{-7}\,\Omega^{-1}\mathrm{cm}^{-1}$ $\varkappa$	Fehler in τ $\times 10^{-7}$ Sek.	Fehler in μ Debye
1,09	4,41	85,50	79,00	1,90	1,03	1,84	4,4	14,1	288,6	—	2,84	0,06	0,5
6,12	3,97	83,60	76,80	1,70	1,18	1,44	0,0	15,5	309,2	—	2,48	0,04	0,6
9,54	3,34	80,10	75,10	1,43	1,30	1,11	sinnlos	14,9	288,4	0,747	3,16	0,05	0,7
9,80	3,75	80,60	76,20	1,64	1,31	1,25	0,0	13,0	254,9	—	2,36	0,04	0,7
15,5	3,26	79,00	74,30	1,71	1,54	1,11	0,3	14,7	281,2	0,755	3,08	0,04	0,8
22,8	3,07	77,60	73,20	2,30	1,96	1,17	11,1	14,8	277,8	0,756	3,63	0,09	0,8
45,6	3,51	74,00	60,50	6,07	4,82	1,26	38,9	18,9	329,5	0,670	2,42	0,11	0,6

[1]) Bedeutet jene Gehalte an Glyzerin, die nach Formel (1) die umgebende Lösung haben müßte. (Siehe Ergebnisdiskussion.)

Tabelle III. Kohlenoxyd-Hämoglobin mit a) Harnstoff, b) Glykokoll versetzt

Zusatzgehalt in Proz.	Zusatzgehalt mol/1000 g, L	Hämoglobingehalt in Proz.	ε_s	ε_u	Relaxationszeit $\times 10^{-7}$ Sek. τ	Viskosität centipois η	Red. Relaxationszeit $\times 10^{-7}$ Sek. τ/η	Dipolmoment Debye μ	Dipolmoment nach (5) (Debye) μ_F	Leitvermögen $\times 10^{-7}\,\Omega^{-1}\mathrm{cm}^{-1}$ $\varkappa$	Fehler in τ $\times 10^{-7}$ Sek.	Fehler in μ Debye
a) 1,06	0,18	3,19	84,30	79,20	1,57	1,01	1,56	14,8	300,9	2,28	0,04	0,7
a) 2,98	0,50	3,19	86,40	80,00	1,53	1,02	1,50	16,2	336,3	2,91	0,05	0,6
a) 5,96	0,99	3,71	86,60	81,00	1,83	1,04	1,76	13,9	290,5	2,77	0,11	0,6
a) 8,87	1,48	4,19	89,70	83,30	1,68	1,06	1,58	13,5	290,5	2,98	0,12	0,5
a) 11,55	1,92	4,16	91,30	83,60	1,58	1,08	1,45	14,7	318,8	4,61	0,14	0,5
b) 0,96	0,13	4,43	87,40	81,80	1,57	1,00	1,57	12,7	267,9	3,11	0,07	0,6
b) 3,63	0,48	4,40	95,40	89,70	1,82	1,07	1,70	11,7	269,0	3,85	0,06	0,5

Diskussion der Ergebnisse

Zunächst erkennt man eine erstaunlich große Konstanz des Dipolmomentes bei Variation des Zusatzgehaltes. Eine Ausnahme machen dabei die ersten zwei Werte der Glukoseserie. Das hängt teilweise damit zusammen, daß das Gleichgewicht der ReaktionGlukose–Hämoglobin nicht eingestellt ist. Die hohe Leitfähigkeit zeigt, daß man nicht länger mit der Messung warten durfte. Fast sämtliche Momente sind kleiner als das früher bei reinem Hämoglobin gefundene. Die Werte liegen auch innerhalb der Fehlergrenze dem Wert der Wasserlösung nahe. Bedenklich klein sind aber die Momente der Glykokollserie, obwohl man aus nur zwei Serien nicht sichere Rückschlüsse ziehen kann. Da aber die Aminosäuren die wahrscheinlichsten Verunreinigungen der Eiweißlösungen sind, sollen weitere Untersuchungen von Hämoglobinlösungen, mit kleineren Mengen Glykokoll versetzt (etwa 0,1 Proz. usw.), später gemacht werden. Es sei in diesem Zusammenhang an die physiologische Bedeutung einer durch Aminosäuren verursachten Verminderung des Dipolmomentes erinnert.

Betrachtet man die nach der Wymanschen Methode berechneten Dipolmomentwerte, so bemerkt man, daß sie ebenso stark untereinander verschieden sind wie die „klassischen". Die Annahme, daß Konstanz des Dipolmoments bei Variation des Lösungsmittels bei Verwendung der Wymanschen Rechenmethode als eine Stütze für diese betrachtet werden dürfte, trifft, wie man erkennt, hier nicht zu.

Die Relaxationszeiten weichen von den nach Formel (1) berechneten ab. Am besten sieht man das an der Glyzerinserie. Die auf Wasser reduzierten Relaxationszeiten (die gefundene mit der Viskosität dividiert) sind, wie man in der Tabelle sieht, kleiner als die für reines Hämoglobin gefundene Zahl $1{,}70 \cdot 10^{-7}$ sec. Eine Untersuchung von in 20,5proz. Glyzerin gelöstem Hämoglobin in der Ultrazentrifuge gab eine Sedimentationskonstante von $4{,}1 \cdot 10^{-13}$ CGS, was mit dem normalen Wert $4{,}5 \cdot 10^{-13}$ CGS nach Svedberg [23] gut übereinstimmt. Die in der Tabelle enthaltenen Werte des spezifischen Volumens sind von dem normalen, 0,749, wenig verschieden (die Werte für 9,54-, 15,5- und 22,8proz. Glyzerinlösung sind an gegen das Lösungsmittel dialysierten Lösungen gemessen).

Somit ist $4\pi ab^2$, für Wasserlösungen und Glyzerinlösungen des Hämoglobins, dasselbe. Wenn man die Formel (1) nicht ändert, so stehen zur Erklärung der Abweichung die Annahmen zur Verfügung, daß die Molekülform, d. h. ψ, eine andere ist, oder daß man nicht die Makroviskosität η verwenden darf. Um die erste Annahme zu prüfen, wurden Viskositätsmessungen an Glyzerin-Hämoglobinlösungen gemacht. A. Polson [24] hat empirisch eine Formel für das Viskositätsinkrement I aufgestellt:

$$I = \frac{1}{G}\left(\frac{\eta}{\eta_0} - 1\right) = K\left(\frac{c}{a}\right)^2 + Q. \quad (8)$$

Die Viskosität der Lösung ist η, die des Lösungsmittels η_0. G ist das Volumen gelöster Substanz in 1 cm³, c/a das Achsenverhältnis, K und Q sind wählbare Konstanten. Das Resultat ist in Tabelle IV wiedergegeben. Die Lösung wurde

Tabelle IV

Glyzeringehalt in Proz.	Hämoglobingehalt in Proz.	Viskosität der Lösung	Viskosität des Lösungsmittels	Inkrement $\times 10^2$
2,02	3,37	1,194	1,074	4,43
3,24	3,14	1,254	1,107	5,05
5,87	3,24	1,328	1,191	4,73
8,00	3,28	1,419	1,259	5,17
10,07	3,60	1,508	1,332	4,89
12,03	2,93	1,571	1,405	5,39
13,95	3,29	1,683	1,498	5,02
16,06	3,17	1,798	1,597	5,31
18,11	3,28	1,929	1,700	5,48
20,45	3,16	2,072	1,846	5,16

gegen das Lösungsmittel 9 Tage dialysiert, um die Einwägefehler zu eliminieren. Die Lösungen waren 0,2-molar bezüglich *NaCl*, um einen Donnan-Effekt zu vermeiden.

Aus diesen Messungen kann man nur den Schluß ziehen, daß das Inkrement und somit (auch, wenn man eine andere Formel als die Polsonsche verwendet) auch die Form konstant bleibt.

Es bleibt somit zur Erklärung nur die Annahme, daß die Viskosität in der Umgebung der Hämoglobinmolekeln eine andere ist als die des Lösungsmittels. Das heißt, der Glyzeringehalt ist in der Nähe der Proteinmolekeln kleiner als im Durchschnitt der Lösung. Berechnet man aus dem Verhältnis zwischen der gefundenen Relaxationszeit und derjenigen einer Wasserlösung die „scheinbare" Viskosität und daraus den entsprechenden Glyzeringehalt, so kommt man zu den Werten, die in Tabelle II unter der Rubrik Fiktiver Glyzeringehalt aufgeführt sind.

Eine solche Erklärung stimmt gut mit unserer heutigen Auffassung des Proteinbaus überein. Man weiß, daß im kristallisierten Zustand so viel Wasser an und in den Hämoglobinmolekeln gebunden ist, daß es beinahe die Hälfte der Gesamtmasse ausmacht. Das Eindiffundieren des Glyzerins in dieses Gerüst erfordert sicher mehr Zeit, als bei meinen Messungen zur Verfügung stand. Infolgedessen „schwimmt" während der dielektrischen Messungen die Hämoglobinmolekel in

dem aus ihrem Inneren herausdiffundierenden Wasser.

Es kann zunächst verwundern, daß der Wert der Relaxationszeit für mit Harnstoff versetztes Hämoglobin ungefähr derselbe ist wie derjenige seiner reinen Wasserlösung, obwohl man weiß, daß Harnstoff Hämoglobin dissoziiert. Berechnet man aber die Relaxationszeit einer ellipsoidförmigen Molekel mit derselben Länge wie die Hämoglobinmolekel, aber mit deren halbem Volumen, so erhält man den Wert $2{,}20 \cdot 10^{-7}$ sec (eine Folge des raschen Anstiegs von ψ mit zunehmender Exzentrizität). Es ist, mit anderen Worten, unmöglich, eine Dissoziation des Hämoglobins durch Messungen der Relaxationszeit festzustellen.

Zusammenfassung

Das dielektrische Verhalten von mit Glykose, Glyzerin, Harnstoff oder Glykokoll verunreinigten Hämoglobinlösungen wurde zwischen 90 und 3000 m Wellenlänge untersucht.

Gleichgültig welcher Art die verwendeten Zusätze sind, werden die Dipolmomente kleiner als der früher gefundene Wert der Wasserlösungen. Der Unterschied ist nicht beträchtlich, aber nachweisbar.

Die Relaxationszeiten sind offensichtlich bei Glukose und Glyzerin nicht so groß wie berechnet. Die Abweichung wird erklärt.

Für sein großes Interesse an dieser Arbeit möchte ich Herrn Prof. Th. Svedberg meinen Dank aussprechen.

Literaturverzeichnis

1) S. Arrhenius, Physik. Zeitschr. **39**, 559, 1938.
2) M. Frankel und A. Katschalsky, Biochem. Journ. **31**, 1595, 1937.
3) J. Brosteaux und I. B. Eriksson-Quensel, Arch. Phys. Biol. **12** (4), 1, 1935.
4) J. Steinhardt, Journ. Biol. Chem. **123**, 543, 1938.
5) G. Ettisch und G. Groscurth, Biochem. Zeitschr. **266**, 441, 1933.
6) P. Debye, Physik. Zeitschr. **36**, 100 und 193, 1935.
7) P. Debye und W. Ramm, Ann. d. Phys. (5) **28**, 28, 1937.
8) L. Onsager, Journ. Amer. Chem. Soc. **58**, 1486, 1936.
9) J. Wyman jr., Journ. Amer. Chem. Soc. **58**, 1482, 1936.
10) J. Wyman jr., Journ. Amer. Chem. Soc. **56**, 536, 1934.
11) J. Wyman jr. und T. L. McMeekin, Journ. Amer. Chem. Soc. **55**, 908, 1933.
12) J. Wyman jr. und T. L. McMeekin, Journ. Amer. Chem. Soc. **55**, 915, 1933.
31) J. Wyman jr. und J. P. Greenstein, Journ. Amer. Chem. Soc. **58**, 463, 1936.
14) J. Wyman jr., J. P. Greenstein und E. J. Cohn, Journ. Amer. Chem. Soc. **57**, 637, 1935.
15) J. Wyman jr. und J. T. Edsall, Journ. Amer. Chem. Soc. **57**, 1964, 1935.
16) G. Devoto, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **67**, 1985, 1934.
17) G. Devoto, Gazz. Chim. Ital. **61**, 897, 1933.
18) G. Hedestrand, Zeitschr. f. phys. Chem. **135**, 36, 1928.
19) J. Henstenberg und F. V. Lenel, Zeitschr. f. Kristallogr. **77**, 424, 1931.
20) J. D. Bernal, Zeitschr. f. Kristallogr. **78**, 363, 1931.
21) J. L. Oncley, Journ. Amer. Chem. Soc. **60**, 1115, 1938.
22) P. Debye, Polare Molekeln. Verlag S. Hirzel, Leipzig 1929.
23) T. Svedberg, Kolloid-Zeitschr. **85**, 124, 1938.
24) A. Polson, Thesisi, University van Stellenbosch, 1937.

Upsala, Fysikalisk-Kemiska Institutionen, Juni 1939.

(Eingegangen 8. Juli 1939)

BESPRECHUNGEN

Sämtliche in diesem Heft besprochenen oder vom Verlag angezeigten Bücher sind in allen deutschen Buchhandlungen zu erhalten

Georg Straimer, Der Kondensator in der Fernmeldetechnik. Physik und Technik der Gegenwart. Bd. VI. X und 230 Seiten. Mit 267 Abb. Leipzig 1939. Verlag S. Hirzel. Preis geb. RM. 15.—

Es ist ein sehr verdienstvolles Unternehmen, dem sich der Verfasser des vorliegenden Buches unterzogen hat, dem Kondensator, „einem der wichtigsten Schaltelemente der Fernmeldetechnik" eine zusammenfassende Darstellung zu widmen. Auch dem Physiker, der gleichfalls in seinen Versuchsanordnungen Kondensatoren häufig verwendet, wird das Buch mannigfache Belehrung bieten können und ihm bei der Auswahl der geeignetesten Konstruktion gute Dienste leisten.

Im folgenden sei der Inhalt mit einigen Worten angedeutet: Das Buch gliedert sich in drei Teile. Der erste Teil behandelt die elektrotechnischen Grundlagen des Kondensators, wie die Kapazitätsverhältnisse bei den verschiedenen Kondensatortypen, den Einfluß von Erdkapazitäten, Kapazitätseigenschaften des Drehkondensators als des wichtigsten Vertreters der veränderbaren Kondensatoren mit seinen den verschiedensten Zwecken anzupassenden Plattenschnitten, wie z. B. dem für den Empfängerbau wichtigen „frequenzgraden" oder dem logarithmischen, der bequeme Dämpfungsmessungen an einem Schwingungskreis zu machen

gestattet, die verschiedenen Kondensatorschaltungen, die rechnerische Behandlung der verlustbehafteten Kapazität u. a. m. Der zweite Teil ist den im Kondensatorbau verwendeten Dielectricis gewidmet, bei denen in den letzten Jahren, besonders durch die Erfindung der verlustarmen keramischen Isolierstoffe, so große Fortschritte erzielt wurden. Bei einer großen Reihe von festen und flüssigen Isolierstoffen werden die für die Elektrotechnik wichtigen Eigenschaften, insbesondere dielektrischer Verlust und Durchschlagsfestigkeit besprochen. Der letzte Teil gibt eine reiche mit besonders zahlreichen Abbildungen ausgestattete Übersicht über die mannigfaltigen Ausführungsformen, in denen Kondensatoren, den verschiedensten Zwecken angepaßt, von der Industrie hergestellt werden und ermöglicht es, sich auf einfache Weise die für den jeweiligen Zweck geeignete Konstuktion herauszusuchen.

So kann das Buch allen, die sich eingehender mit Kondensatoren zu befassen haben, nur empfohlen werden. H. Spengler

E. Brandenberger, Angewandte Kristallstrukturlehre. Ein Hilfsbuch zur Bestimmung von Kristallstrukturen. 208 und VI Seiten. Berlin 1938. Verlag Gebr. Borntträger. RM. 12.—, gebunden RM. 13.50

Das Buch ist als Anleitung zum Gebrauch der „Internationalen Tabellen von Kristallstrukturen" geschrieben worden. Es bringt jedoch nicht nur Ergänzungen zu den kurzen Einleitungen, die jedem Kapitel der Tabellen vorausgeschickt sind, sondern eine sehr ausführliche Darstellung der Symmetrielehre und der Strukturtheorie und eine Anleitung zur Translations- und Raumgruppenbestimmung aus Interferenzdaten. Die Darstellung ist allerdings, wie der Verfasser selbst sagt, erklärend und nicht beweisend gehalten.

In Verbindung mit dem Sachregister eignet sich das Buch vorzüglich als Lexikon der zahlreichen, im Lauf der Zeit gebildeten Fachausdrücke der Strukturtheorie. Menzer

Carl Jenness Coe, Theoretical Mechanics. A Vectorial Treatment. 555 S. Mit 102 Fig. New York 1938. The Macmillan Company.

Das vorliegende Buch, aus Vorlesungen des Verfassers entstanden, soll eine Darstellung der klassischen Mechanik der Massenpunkte und starren Körper unter konsequenter Verwendung der Vektorrechnung geben. Letztere, in mehreren Abschnitten ausführlich entwickelt, wird auch zur Behandlung schwierigerer mechanischer Probleme wie der Kreiseltheorie herangezogen und hebt dadurch das Buch aus der großen Zahl ähnlicher Werke heraus. So begrüßenswert an sich die konsequente Verwendung des Vektorformalismus an Stelle der Komponentenschreibweise ist, so gewinnt man doch gerade bei der Behandlung von Drehbewegungen den Eindruck, daß hierdurch nicht immer die einfachste und übersichtlichste Darstellungsart erreicht wird. Besonders bemerkenswert ist die große Zahl von Anwendungsbeispielen und Übungsaufgaben, die nicht nur dem Lernenden die nötige Übung im Behandeln mechanischer Probleme vermitteln, sondern auch vom Lehrenden, für den das Buch nach Angabe des Verfassers in erster Linie gedacht ist, als wertvolles Hilfsmittel für den Unterricht begrüßt werden wird.

F. Sauter

Siegfried Valentiner, Vektoranalysis Sammlung Göschen. Band 354. Fünfte, erneut durchgesehene Auflage. 136 Seiten. 13 Figuren. Verlag Walter de Gruyter & Co. Berlin 1938. Preis geb. RM 1.62.

Die allgemein beliebte Einführung in die Vektoranalysis, die nunmehr in der 5. Auflage vorliegt, wird auch in der neuen Durcharbeitung ihren Freundeskreis nur noch vergrößern können. Die zahlreichen Anwendungen aus dem Gebiete der theoretischen Physik, die in der neuen Auflage wiederum um einige Beispiele vermehrt worden sind, machen das Büchlein zum wertvollen Ratgeber für jeden Studierenden, der sich bemüht, in die Eigenarten des Vektorkalküls mit seiner vom Koordinatensystem unabhängigen, dem tatsächlichen physikalischen Geschehen angepaßten Darstellungsweise einzudringen. Jeder, der zu dem kleinen Werk greift, wird es nur bereichert wieder aus der Hand legen. Teichmann

NACHRICHTEN

Dozenturen: Dr.-Ing. Karl Brohm an der Technischen Hochschule Braunschweig für Chemie des Wassers und Abwassers.

Ernannt: Dr.-Ing. Karl Bechtold zum ord. Professor für Maschinenkunde und Elektrotechnik an der Bergakademie Clausthal, der ord. Professor für chemische Technologie an der Kgl. ungar. Josef-Universität in Budapest Dr. Josef Varga zum ungar. Industrieminister, Dr. R. D. Haworth zum Professor für Chemie an der Universität Sheffield (als Nachfolger von Prof. R. P. Linstead), Dr. Heinz Lettau zum Observator an der Universität Königsberg, der Dozent für Mathematik an der Universität Wien und Dozent für Darstellende Geometrie an der dortigen Technischen Hochschule Dr. Karl Strubecker zum a. o. Professor der Mathematik an der Technischen Hochschule Wien.

In den Ruhestand: Der ord. Professor der Chemie an der Universität Köln Dr. August Darapsky.

Gestorben: Der Fachmann auf dem Gebiete der Motorentechnik und Erfinder des kompressorlosen Dieselmotors Professor Dr.-Ing. Prosper L'Orange, der Präsident des Staatlichen Materialprüfungsamtes in Berlin-Dahlem Dr.-Ing. Erich Seidl.

Verantwortlicher Schriftleiter: Professor Dr. Dr. h. c. P. Debye, Berlin. — Für den Anzeigenteil verantwortlich: A. Plohmann, Leipzig. — Verlag S. Hirzel, Leipzig C 1, Königstr. 2. — Druck: Bibliographisches Institut AG., Leipzig. — D. A. 1330. II. Vj. 1939. — Zur Zeit gilt Anzeigenpreisliste 3. — Printed in Germany.